

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

*Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, А.И. Алехина,
Л.Р. Багаува*

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

2008

Федеральное агентство по образованию

**Государственное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»**

Р.А. Хайруллин, М.Б. Газизов, А.И. Алехина, Л.Р. Багаува

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Казань 2008

ББК
УДК 547 (075.8)

Методы получения органических соединений: учебное пособие/ Р.А.Хайруллин, М.Б.Газизов, А.И.Алехина, Л.Р.Багаува; Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2008. – 309 с.

Рассмотрены методы получения основных классов органических соединений и их некоторых производных. Каждый раздел снабжен большим числом задач разной степени трудности, чтобы пособием могли пользоваться студенты разного уровня подготовленности к изучению органической химии. В конце пособия приведены ответы к задачам, которые позволяют понять логику решения задач и проверить правильность их решения. Пособие ориентировано на самостоятельное изучение предмета.

Предназначено для студентов вузов, специализирующихся по направлению «Химическая технология» и получающих химико-технологические специальности.

Подготовлено на кафедре органической химии КГТУ.

Библиогр.: 15 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета.

Рецензены: д-р хим. наук, проф. И.В. Коновалова
д-р хим. наук, проф. Л.Е. Никитина

Казанский государственный
технологический университет, 2008.

ВВЕДЕНИЕ

Во многих учебниках, рекомендованных для студентов технологического профиля, методам получения определенного ряда или класса органических соединений уделяется значительно меньше внимания, чем на их химические свойства и реакционную способность. Часто эти способы просто перечисляются с общими схемами реакций, с которыми студент еще не ознакомлен. Задачи, приводимые в конце каждого раздела и так необходимые для контроля степени понимания и усвоения теоретического материала, в некоторых учебниках отсутствуют совсем, а, если они имеются, то их мало, особенно по методам получения. Такое состояние дела ориентирует студента на запоминание, а не на понимание сути метода.

Мы предлагаем другой путь – предоставить обучаемому необходимый учебно-методический материал, в частности, учебное пособие по методам получения органических соединений, чтобы перенести центр тяжести обучения на самостоятельное добывание знаний. Обучаемый, осваивая самостоятельно учебный материал по предлагаемому нами учебному пособию, выполняет необходимый объем самостоятельной работы разных уровней с использованием контрольных задач, приведенных в пособии. Наличие ответов, приведенных в конце пособия, дает студенту возможность понять логику решения и проверить правильность решения задач. Так как в данном учебном пособии предложены задачи разного уровня трудности, его можно использовать и на практических (семинарских) занятиях студентов, имеющих разный уровень подготовленности к изучению органической химии. Учебное пособие будет полезным для студентов вечернего и, особенно, заочного обучения.

1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Родоначальными соединениями в органической химии считаются углеводороды, состоящие только из атомов углерода и водорода. Углеводороды различаются числом атомов углерода, наличием простых и кратных связей и строением углеродного скелета. По строению углеродного скелета различают углеводороды с открытой цепью (ациклические) и с замкнутой цепью (циклические).

1.1. АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

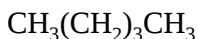
Ациклические (или алифатические) углеводороды классифицируют в соответствии с природой углерод-углеродных связей. Углеводороды, содержащие только простые ковалентные связи, называют алканами, одну двойную – алкенами, две двойные – алкадиенами, одну тройную – алкинами.

1.1.1 Алканы. (Насыщенные или предельные углеводороды или парафины)

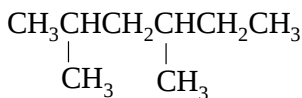
Ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые ковалентные связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n+2} , называют алканами.



метан



пентан



2,4-диметилгексан

Алканы широко распространены в природе. Они являются основными компонентами нефти, природного газа, горючих сланцев, озокерита, содержатся в растениях. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, состоящую в основном из алканов, циклоалканов, ароматических углеводородов. Соотношение их резко меняется в зависимости от расположения нефтяного месторождения. Всего из нефти выделено и идентифицировано более 300 индивидуальных углеводородов, общее их количество оценивается в несколько тысяч.

Главными источниками низших алканов (C_1 - C_5) являются природный и попутный газы. Природными называют газы, добываемые из чисто газовых месторождений, и они содержат, в основном, метан. Кроме метана, природный газ содержит этан, пропан и бутан в суммарном количестве от 4 до 10 %, а также азот и углекислый газ, содержание которого колеблется от 0,5 до 45 % (Новая Зеландия).

Попутными называют газы, выделяющиеся с нефтью при ее добыче из нефтяных скважин. Эти газы состоят из метана (50-82 %), этана (10-15 %), пропана (5-20 %), бутана (2-10 %) и CO_2 , N_2 (1-2 %).

Природный газ является основным источником метана, а попутный – ценным сырьем для получения алканов C_3 - C_5 . Из углеводородов C_4 в попутных газах преобладает бутан, из C_5 – н-пентан. Неопентан в природе не встречается.

Алканы используются в качестве топлива и сырья для получения самых разнообразных химических продуктов. Следует отметить, что на химическую переработку идет менее 5 % метана, а остальное сжигается.

1.1.1.1. Промышленные методы получения алканов

1. *Прямая гонка нефти*

Главным источником парафиновых углеводородов, используемых в процессах органического синтеза, является нефть. Начальной стадией переработки нефти является ее прямая перегонка при атмосферном давлении.

Нефть после отделения от воды и механических примесей транспортируют на первичную переработку, которая заключается в фракционировании – разделении ее на фракции по температурам кипения. Каждая фракция представляет собой очень сложную смесь алканов с различным числом атомов углерода, и каждый алкан представлен несколькими изомерами. Обычно при прямой перегонке нефти выделяют следующие фракции:

газовая фракция (т. кип. до 40 °С) содержит C_1 - C_5 алканы нормального и разветвленного типа;

бензин (т. кип. 40-180 °С) содержит углеводороды C_6 - C_{10} разного строения: нормальные и изоалканы, циклоалканы, алкилбензолы. Используют бензин главным образом в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания и в авиации, а также в качестве растворителя;

керосин (т. кип. 180-230 °С) содержит углеводороды C_{10} - C_{12} , используется в основном в качестве авиационного и реактивного топлива;

легкий газойль (соляровое масло) (т. кип. 230-305 °С) содержит углеводороды C_{13} - C_{17} , используется в качестве дизельного топлива, а также для получения бензина путем крекинга;

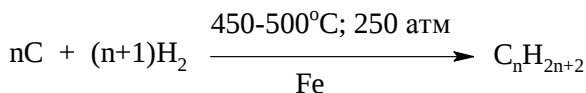
мазут (т. кип. выше 305 °С) – остаток после прямой перегонки (при атмосферном или пониженном давлении) нефти, используют далее в качестве котельного топлива, для получения смазочных масел и более легких фракций путем крекинга. Обычно мазут составляет 40-50 % от количества исходной нефти;

смазочные масла (т. кип. 305-515 °С) содержат углеводороды C_{18} - C_{38} и получают их вакуумной перегонкой мазута. Разделение по фракциям позволяет получить различные типы масел: моторные, реактивные, трансмиссионные, промышленные, цилиндровые и др.;

гудрон – остаток после вакуумной перегонки мазута, используют для деструктивных процессов, а после окисления – в качестве строительного и дорожного битума или как компонент котельного топлива.

2. Каталитическая гидрогенизация угля

Гидрирование каменного или бурого угля происходит под действием водорода в присутствии катализатора и при высоких температурах. Процесс проводят в автоклавах, выдерживающих давление до 300 атм. Тщательно измельченный уголь и катализатор смешивают с тяжелыми маслами (продукты переработки нефти) и нагревают до 500 °С под давлением в атмосфере водорода. В результате получают смесь жидких алканов и циклоалканов, которые используются в качестве моторного топлива (синтетический бензин). Этот процесс часто называют методом сжижения угля.

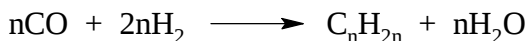
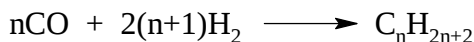


Максимальной каталитической активностью обладают соединения Mo, W, Sn, при использовании которых гидрогенизацию угля можно проводить при относительно низком давлении. Однако, их применение ограничено из-за трудности регенерации. Поэтому во многих процессах применяют дешевые, хотя и малоактивные катализаторы (красный шлам – отход после выделения Al_2O_3 из бокситов).

В настоящее время этот способ не может экономически конкурировать с получением моторного топлива из нефтяного сырья, бензин из угля в промышленности не производят. Однако, в последние годы этому методу уделяется большое внимание в связи с перспективной переориентацией химической промышленности на угольное сырье в будущем.

3. Синтез Фишера-Тропша

Синтез Фишера-Тропша представляет собой гидрирование оксида углерода на гетерогенных катализаторах, ведущее к образованию смеси алканов и алкенов.



Состав продуктов зависит от природы катализатора, условий реакций и изменяется в очень широких пределах. При взаимодействии CO и H_2 на кобальте, осажденном на кизельгуре, при

200 °С и давлении 10-15 атм. получается около 80 % алканов нормального строения, 15 % неразветвленных алкенов и около 5 % разветвленных алканов.

В настоящее время промышленное производство бензина и дизельного топлива этим методом осуществляется только в Южной Африке, не имеющей собственных нефтяных ресурсов и доступа к мировым источникам нефти.

1.1.1.2. Препаративные (лабораторные) методы синтеза

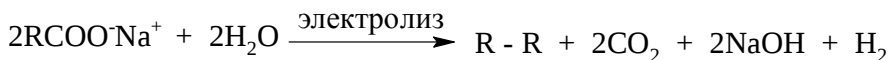
Выделение индивидуальных углеводородов из отдельных фракций перегонки нефтей представляет трудную задачу, особенно с ростом числа атомов углерода, так как резко возрастает число структурных изомеров, а различия в физических свойствах становятся все меньше.

Известные методы разделения, такие, как фракционная перегонка, экстракционная кристаллизация с мочевиной, молекулярные сита (пропускают *n*-алканы), становятся неэффективными для получения высших алканов. По этой причине для получения определенных алканов используются препаративные методы, которые можно разделить на две группы: с сохранением углеродного скелета исходного соединения; с изменением углеродного скелета.

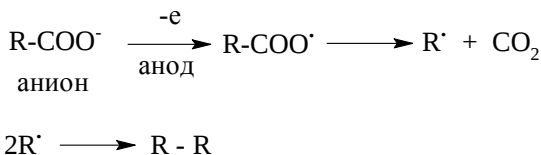
1. Электролиз солей карбоновых кислот

Метод используется для синтеза алкана конкретной структуры. В результате электролиза концентрированных водных раство-

ров натриевых или калиевых солей карбоновых кислот образуются алканы. Реакцию открыл А.Кольбе в 1849 г.:



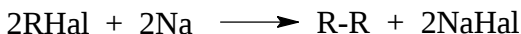
На аноде анион карбоновой кислоты отдает электрон, образуя свободный радикал, который распадается на диоксид углерода и свободный алкильный радикал. Алкильные радикалы димеризуются и образуются симметричные (удвоенные от исходных R) алканы. На катоде образуются водород и гидроксид щелочного металла.



Выход алканов обычно невелик.

2. Реакция Вюрца

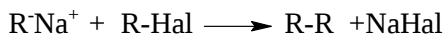
Реакция открыта А.Вюрцем в 1855 г. Метод заключается в обработке галогеноалканов избытком натрия. Реакция Вюрца имеет ограниченное применение и пригодна для синтеза высших симметричных алканов.



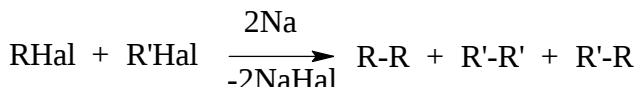
П.П.Шорыгиным было предложено, что реакция протекает через две основные стадии. На первой стадии образуется промежуточное натрийорганическое соединение R^-Na^+ , которое на вто-

рой стадии взаимодействует со второй молекулой галогеноалкана.

В настоящее время предлагается механизм, включающий образование на первоначальных стадиях реакции анион-радикалов и радикалов:



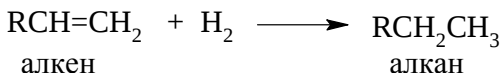
Если в исходной смеси используются различные галогеноуглеводороды, то образуется смесь симметричных и несимметричных алканов.



Поэтому реакция Вюрца малопригодна для синтеза несимметричных алканов.

3. Гидрирование непредельных углеводородов

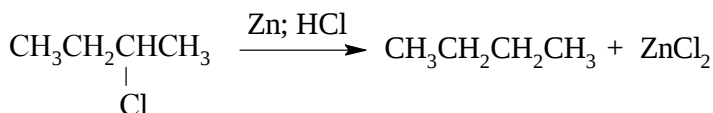
Ненасыщенные углеводороды каталитическим гидрированием водородом могут быть легко превращены в алканы с почти количественным выходом.



В качестве катализаторов используют платину, палладий или никель (гетерогенное гидрирование) или определенные комплексы переходных металлов, такие как хлоротрис(трифенилфосфин)-родий(I) $\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}$ и дихлоротрис(трифенилфосфин)рутение(II) $\text{Ru}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}_2$ (гомогенное гидрирование).

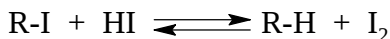
4. Восстановление галогеноалканов и карбонильных соединений

Восстановление галогеноалканов действием цинка в соляной или уксусной кислоте является удобным лабораторным способом получения алканов. При этом осуществляется прямое замещение галогена на водород и углеродный скелет остается нетронутым.



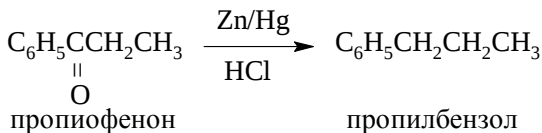
В качестве восстановителей можно использовать алюмогидрид лития LiAlH_4 (тетрагидроалюминат лития), боргидрид натрия NaBH_4 (тетрагидроборат натрия), натрий или калий в *трет.*-бутиловом спирте, а также каталитическое восстановление водородом.

Алкилиодиды могут быть восстановлены путем нагревания с иодоводородной кислотой:

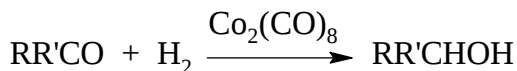


Карбонильные соединения могут быть восстановлены до соответствующих углеводов. Выбор способа восстановления зависит от устойчивости карбонильного соединения в кислой и

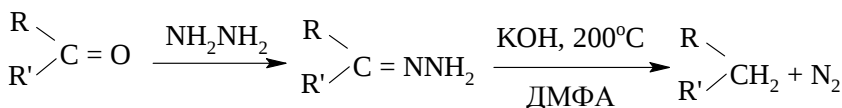
щелочной среде. Для соединений, устойчивых к действию кислот, применяют восстановление по Клеменсену действием амальгамированного цинка и соляной кислоты.



Можно провести восстановление водородом в присутствии комплексов переходных металлов, например октакарбонилдико-бальта(0) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

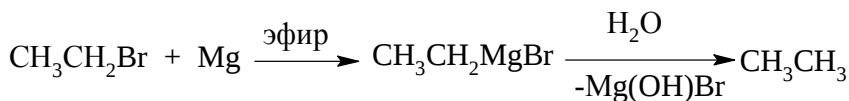


Восстановление по Кижнеру-Вольфу применяется для соединений, устойчивых в щелочной среде. Карбонильное соединение нагревают с избытком гидразина в присутствии щелочи.



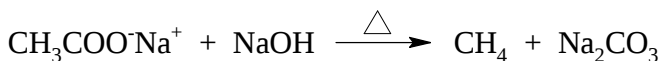
5. Гидролиз реагентов Гриньяра

При взаимодействии галогеноалканов с магнием в абсолютном эфире образуются алкилмагнийгалогениды (реактив Гриньяра), которые легко разлагаются водой, образуя алканы.



6. Декарбоксилирование карбоновых кислот и их солей

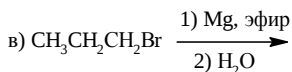
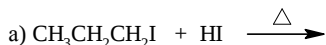
При нагревании солей карбоновых кислот в присутствии щелочей при температуре 250 °С происходит отщепление CO₂ (декарбоксилирование) и образуется алкан, содержащий на один атом углерода меньше, чем исходная кислота:

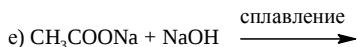


Образующийся CO₂ связывается щелочью. Реакция используется обычно для получения низших алканов.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите уравнения и назовите алканы, являющиеся продуктами этих реакций:





Задача 2. Какие соединения образуются при действии металлического натрия на следующие галогеноалканы: а) иодистый изобутил; б) 1-бромпропан; в) 2-бромпропан; г) 2-бромобутан; д) 1-иодо-2-метилбутан?

Задача 3. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на следующие смеси: а) иодистого метила и иодистого этила; б) бромистого этила и бромистого изопропила; в) 1-иодо-2-метилпропана и иодоэтана; г) 1-иодо-2,2-диметилпропана и 1-иодо-2,3-диметилбутана?

Задача 4. Приведите схемы синтеза следующих алканов по реакции Вюрца: а) 2,5-диметилгексана; б) гексана; в) 2,7-диметилоктана; г) 2,2,5,5-тетрамethylгексана.

Задача 5. Какие алканы образуются при нагревании с едким натром следующих солей: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOONa}$; в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{COONa}$?

Задача 6. Из каких веществ по способу Кольбе можно получить: а) бутан; б) 2,3-диметилбутан; в) гексан; г) 2,5-диметилгексан?

Задача 7. Какой объем метана можно получить из 41 г безводного уксуснокислого натрия?

Задача 8. Из каких изомерных алкенов и в каких условиях можно получить изопентан? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Задача 9. Напишите уравнения реакций и назовите по систематической номенклатуре вещества, образующиеся при нагревании с иодидом водорода следующих соединений: а) иодистого этила; б) иодистого пропила, в) иодистого изобутила; г) 1-иодо-2,2-диметилбутана.

Задача 10. Какие из изомерных гексанов можно получить с хорошими выходами и в относительно чистом виде по реакции Вюрца? Почему этот метод непригоден для получения других изомеров?

Задача 11. Напишите схемы реакций получения бутана из следующих соединений:
а) *n*-бутилбромид; б) 2-бромобутана; в) хлористого этила; г) пропановой кислоты; д) пентановой кислоты.

Задача 12. С помощью каких реакций можно осуществить следующие переходы:
а) пропан → гексан; б) пропановая кислота → этан; в) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH} \rightarrow 2,2,3,3\text{-тетраметилбутан}$?

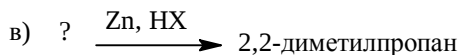
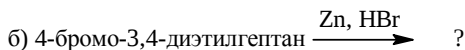
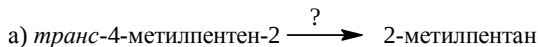
Задача 13. Предложите методы синтеза 2,5-диметилгексана из органических соединений, содержащих 4, 5, 8, 9 атомов углерода.

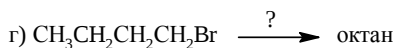
Задача 14. Какое строение имеет углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, если известно, что он был получен электролизом водного раствора соли карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью образует неопентан (2,2-диметилпропан)?

Задача 15. Установите строение карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью образует изобутан, а электролиз водного раствора ее соли приводит к 2,5-диметилгексану.

Задача 16. Алкан формулы C_5H_{12} может быть получен обработкой четырех различных алкилхлоридов $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ цинком в водной кислоте. Приведите структурные формулы алкана C_5H_{12} и всех алкилхлоридов $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$.

Задача 17. Завершите написание следующих уравнений, указав преимущественное исходное соединение, продукт реакции или реагент:





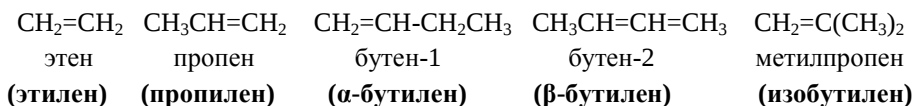
Задача 18. Как можно превратить циклопропан в гексан, используя только неорганические реактивы?

Задача 19. Предложите схему синтеза 2,2,3,3-тетрамилбутана из бутана.

Задача 20. Приведите схему получения 4-этилгептана из пропанола-1 и других неорганических реагентов.

1.1.2. Алкены

Алкенами называются ненасыщенные углеводороды, имеющие в составе одну двойную углерод-углеродную связь. Общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} .



Многие алкены являются ценным сырьем для промышленного органического синтеза. Этилен является одним из важнейших алкенов, его производят в огромных количествах. Он служит исходным сырьем для получения этанола, ацетальдегида, уксусной кислоты, оксида этилена, этиленгликоля, дихлорэтана, винилхлорида, винилацетата, полиэтилена. Многие вещества, получаемые на базе этилена, сами служат сырьем для дальнейших синтезов.

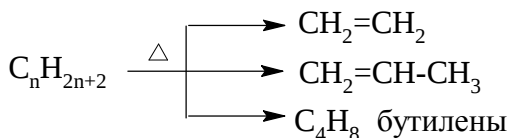
Пропилен широко используется как сырье для получения некоторых спиртов, ацетона, акрилонитрила, оксида пропилена, глицерина, изопропилбензола и других органических соединений, а также полипропилена.

Изомерные бутен-1 и бутен-2 являются исходным сырьем для синтеза бутадиена-1,3, полимеризацией которого производят синтетический каучук.

1.1.2.1. Способы получения алкенов

1. Крекинг и пиролиз

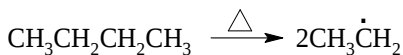
Низшие алкены в промышленности получают, главным образом, крекингом нефти и продуктов ее переработки, а также пиролизом природного и попутного нефтяного газа.



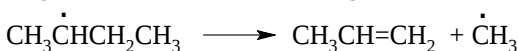
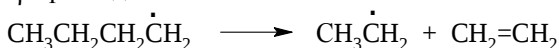
В газах термокрекинга содержание газообразных алкенов C_2 - C_4 составляет 30-40 %, а при каталитическом крекинге – 20-40 %. При пиролизе в основном образуются алкены (40-45 %) и ароматические углеводороды.

В основе термического крекинга лежат цепные радикальные реакции. При нагревании до 600 °С и выше происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей с образованием алкильных свободных радикалов. Последние вступают во взаимодействия, представляющие собой реакции роста цепи в цепном

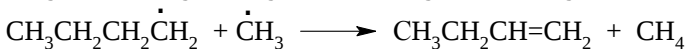
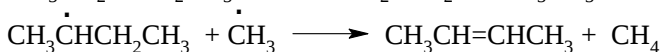
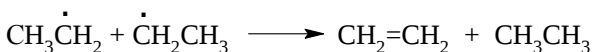
радикальном процессе. Происходят также реакции рекомбинации и диспропорционирования, приводящие к обрыву цепи. Рассмотрим элементарные реакции, которые могут протекать при крекинге бутана.



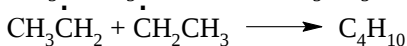
β-распад



Диспропорционирование



Рекомбинация

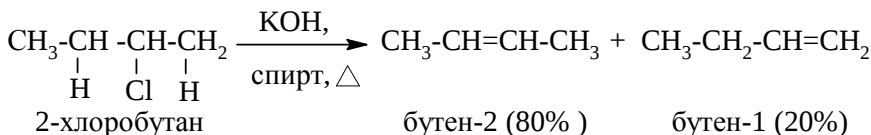


Среди огромного числа синтетических методов получения алкенов можно выделить три наиболее общих способа создания двойной углерод-углеродной связи. Один из них основан на реакции 1,2-элиминирования, т.е. на отщеплении атомов или атомных группировок от вицинальных атомов углерода насыщенного соединения. Второй способ синтеза алкенов заключается в частичном восстановлении соединений с тройной связью. Третий спо-

способ создания двойной углерод-углеродной связи основан на многочисленных реакциях карбонильных соединений.

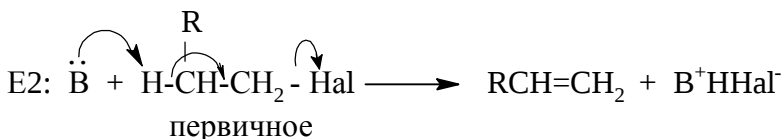
2. Дегидрогалогенирование галогеноалканов

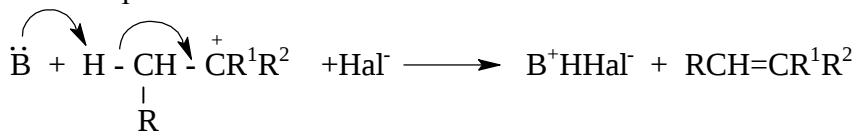
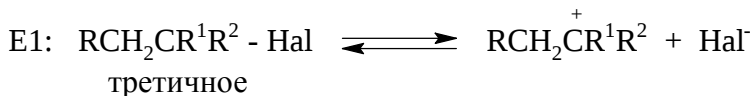
Отщепление галогеноводорода осуществляется под действием сильных оснований в спиртовом растворе.



Дегидрогалогенирование происходит региоселективно – преимущественно по **правилу Зайцева**: при дегидрогалогенировании галогеноалканов водород отщепляется от соседнего менее гидрогенизированного (имеющего меньшее число атомов водорода) атома углерода. В результате образуются наиболее замещенные по двойной связи алкены, которые являются термодинамически более устойчивыми. Кроме гидроксидов металлов используют также третичные амины.

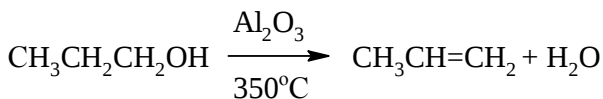
Дегидрогалогенирование является одним из типов процесса элиминирования, которое, в зависимости от строения углеводородного радикала, может осуществляться по мономолекулярному (E1) и бимолекулярному (E2) механизмам.





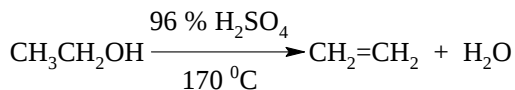
3. Дегидратация спиртов

Отщепление воды от спиртов осуществляют либо при нагревании спирта в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4), либо при пропускании паров спирта над катализатором (Al_2O_3 , оксиды тория или вольфрама) при температуре 300-400 °C.

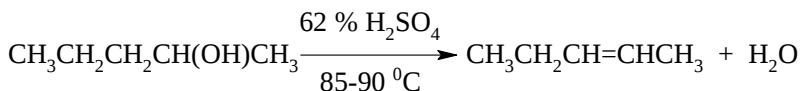


Легкость дегидратации спиртов изменяется в ряду: **третичный > вторичный > первичный**.

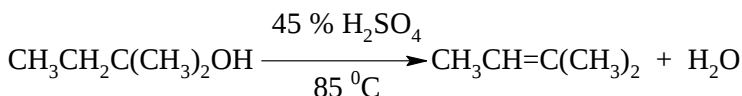
Для дегидратации этилового спирта, являющегося первичным, применяют 96 %-ную серную кислоту и ведут реакцию при 170 °C:



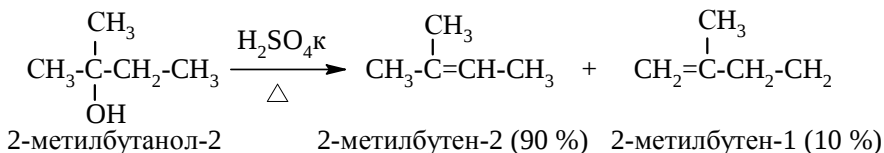
Вторичный спирт пентанол-2 дегидратируется 62 %-ной серной кислотой при нагревании на паровой бане:



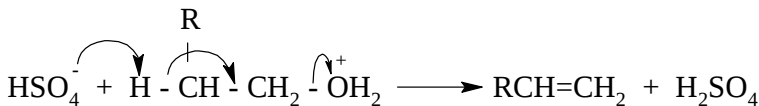
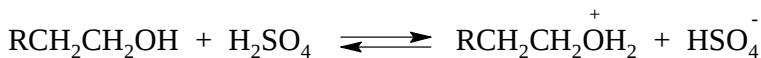
Третичный спирт 2-метилбутанол-2 превращается в алкен при той же температуре, но уже при действии 15 %-ной серной кислоты:



Для первичных спиртов обычно используется каталитическая дегидратация на оксиде алюминия. Если возможно образование нескольких изомеров, то преимущественно образуется более замещенный у двойной связи, т.е. термодинамически более устойчивый алкен (правило Зайцева).



Дегидратация спиртов также является одним из видов процесса элиминирования. Она также может протекать как по мономолекулярному (E1), так и по бимолекулярному (E2) механизмам и подчиняется тем же общим закономерностям, что и дегидрогалогенирование. В катализируемой протонными кислотами (H_2SO_4 , H_3PO_4) дегидратации спирт сначала быстро протонируется. Протонированная форма под действием аниона кислоты медленно теряет воду и регенерируется кислота.

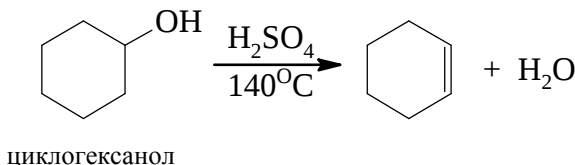


Приведенный механизм E2 реализуется для первичных спиртов. Элиминирование по механизму E1 характерно для третичных и вторичных спиртов.



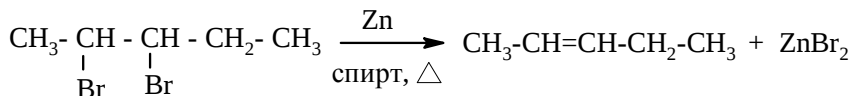
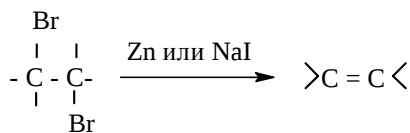
Протонированная форма спирта в результате медленного отщепления воды образует карбокатион, который быстро стабилизируется, теряя протон с образованием алкена.

Дегидратацией спиртов получают также и циклоалкены.



4. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов

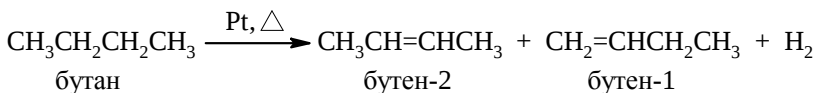
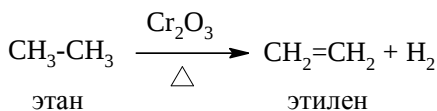
При действии цинковой пыли или NaI на вицинальные дигалогеноалканы (лат. **vicinalis** – соседний) отщепляются два атома галогена и образуются алкены:



Реакция дает хорошие выходы, и положение двойной связи в продукте заранее точно известно. Но в то же время с синтетической точки зрения она не слишком выгодна, так как исходные *виц*-дигалогениды обычно получают присоединением галогена к двойной связи.

5. Дегидрирование алканов

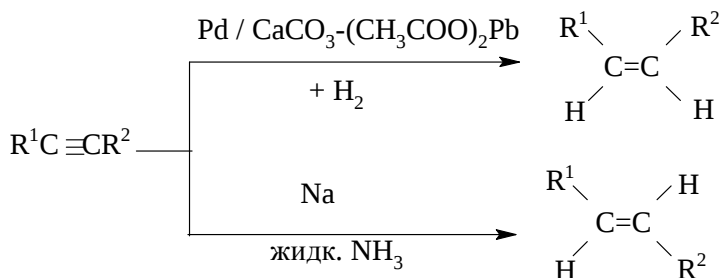
Эта реакция имеет практическое значение для промышленного получения низших алкенов.



6. Восстановление (гидрирование) алкинов

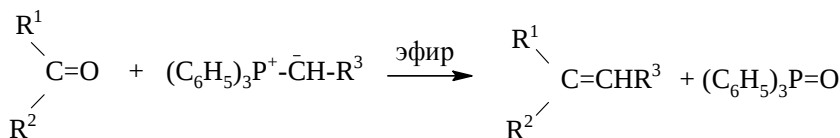
При использовании специальных катализаторов гидрирование алкинов можно остановить на стадии образования алкенов. Реак-

ция может протекать стереоселективно с получением отдельно *цис*- или *транс*-алкенов. При восстановлении алкинов натрием или литием в жидком аммиаке при низких температурах образуются *транс*-алкены; гидрирование алкинов на катализаторах Линдлара (палладий на карбонате кальция, обработанном ацетатом свинца) происходит с образованием *цис*-алкенов.



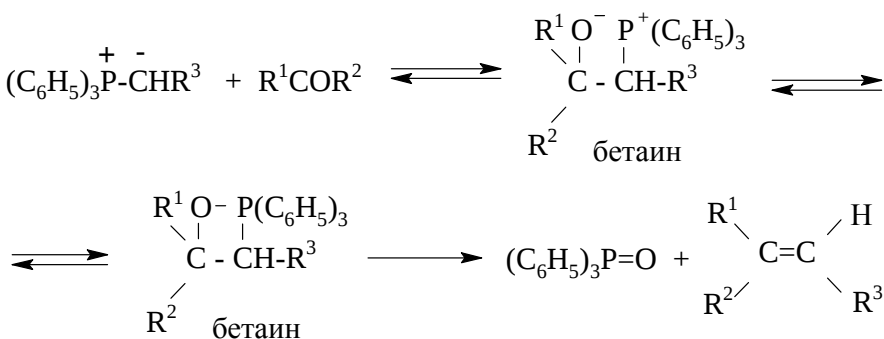
Вышеописанные методы получения алкенов протекают с сохранением углеродной цепи. Среди методов получения алкенов с изменением углеродной цепи наиболее известными и часто применяемыми в тонком органическом синтезе являются реакции с участием карбонильных соединений.

7. Реакция Г. Виттига - взаимодействие карбонильных соединений с трифенилалкилиденфосфорами (илидами фосфора).



Реакция, открытая Г.Виттигом в 1954 г., остается лучшим методом региоспецифического синтеза алкенов со строго определенным положением двойной связи. Это составляет принципиальное отличие данного метода от других процессов, где двойная связь создается в результате β -элиминирования.

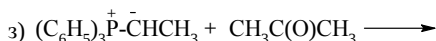
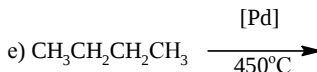
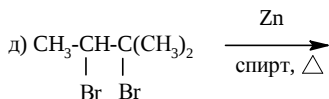
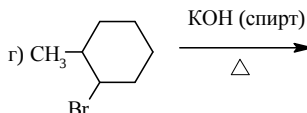
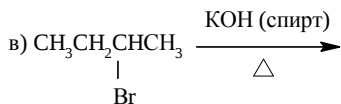
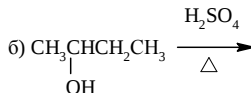
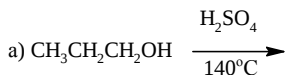
В соответствии с механизмом, предложенным Виттигом, на первой стадии в результате нуклеофильного присоединения илида по карбонильному атому углерода образуется диполярный интермедиат (бетаин), который далее превращается в оксафосфетан. Оксафосфетаны – нестабильные соединения, поэтому далее при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ подвергаются *син*-элиминированию с образованием алкена и оксида трифенилфосфина:



Олефинирование по Виттигу нашло применение в синтезе витаминов (А и Д), полиеновых соединений, душистых веществ, феромонов и других биологически активных соединений.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся алкены:



Задача 2. Какие алкены преимущественно образуются при дегидратации следующих спиртов: а) 2-метилпентанола-3; б) 2,2-диметилпентанола-3; в) 2,3-диметилбутанола-2; г) 3-метилбутанола-1?

Задача 3. Какой основной продукт образуется при дегидратации спиртов: а) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$?

Задача 4. Какие углеводороды получают при нагревании со спиртовым раствором щелочи следующих соединений: а) 2-бromo-2-метилбутана, б) 2-бromo-3-метилпентана; в) 1-бromo-3-метилгексана; г) 1-хлоропропана; д) 2-бromo-2,4-диметилгексана; е) 1-хлоропентана; ж) 3-хлоропентана; з) 2-хлоропентана; и) 2-хлоро-2,3-диметилбутана? В тех случаях, когда возможно образование более одного продукта, укажите, какой из них будет преобладать.

Задача 5. Из каких галогеноалканов при действии спиртового раствора едкого калия могут быть получены следующие алкены: а) 2-метилпентен-2; б) 3-метилпентен-2; в) 2,4-диметилпентен-1; г) 2,3-диметилпентен-2; д) 3-этилгексен-2?

Задача 6. Какой алкилгалогенид (если такой имеется) при дегидрогалогенировании образует в качестве единственного целевого продукта: а) изобутилен; б) пентен-1; в) пентен-2; г) 2-метилбутен-1; д) 2-метилбутен-2; е) 3-метилбутен-1?

Задача 7. Из каких спиртов и алкилгалогенидов можно получить 2-метилгексен-2? Приведите схемы реакций. Сформулируйте правило Зайцева.

Задача 8. Какие алкены и с помощью каких реакций можно получить из следующих соединений: а) бутанола-1; б) 2-метил-2-хлоробутана; в) 1,2-дибромо-2,3-диметилбутана; г) 4-метилциклогексанола; д) 1-метил-1-хлороциклопентана?

Задача 9. Напишите уравнения реакций получения пропилена из следующих соединений: а) пропанола-1; б) пропанола-2; в) 2-хлоропропана; г) пропина; д) 1,2-дибромопропана.

Задача 10. Какое строение имеют дигалогенопроизводные, которые при взаимодействии с цинком образуют следующие алкены: а) 2,3-диметилбутен-2; б) 2-метилгексен-3; в) 2,3-диметилпентен-1; г) 4-метилпентен-2; д) 4-метилпентен-1?

Задача 11. Приведите схему синтеза 1-метилциклопентена из хлорометилциклопентана и неорганических реагентов.

Задача 12. Приведите схемы превращений: а) 2-метилпентан → 2-метилпентен-2, б) пропилен → 2,3-диметилбутен-2; в) бутен-1 → бутен-2; г) пентанол-1 → пентен-2; д) 1-бromo-3-метилбутан → 2-метилбутен-2; е) н-бутан → изобутилен.

Задача 13. Напишите схему получения 2,5-диметилгексена-3 из 2-метилпропанола и соответствующего илida (фосфорана) (по реакции Виттига).

Задача 14. Соединение C_6H_{14} (I) при монохлорировании (на свету) образует три различных монохлорида. Один из монохлоридов инертен к элиминированию. Два других дают один и тот же алкен C_6H_{12} (II) при нагревании с $(CH_3)_3CO^-K^+/(CH_3)_3COH$. Определите структуры соединений I, II и трех монохлоридов.

Задача 15. Из этанола и неорганических реагентов получите оба геометрических изомера гексена-3, используя на последней стадии стереоспецифическое восстановление гексина-3.

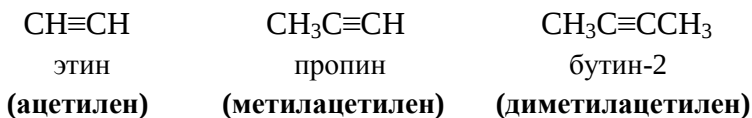
Задача 16. Приведите схему синтеза из метана и неорганических веществ *цис*- и *транс*-изомеров бутена-2.

Задача 17. Предложите схему синтеза гексена-1, содержащего ^{13}C в положении-1, исходя из $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ и других реагентов.

Задача 18. Напишите схему получения 2-метилпентена-2 из пропилового спирта.

1.1.3 Алкины

Алкины представляют собой ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную углерод-углеродную связь и образующие гомологический ряд общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.



Простейший представитель этого класса – ацетилен C_2H_2 – одно из наиболее важных соединений, лежащих в основе синтетической органической химии. Причем в первой половине XX столетия, пока основными источниками сырья для основного органического синтеза алканов и алкенов не стали нефть и природный газ, ацетилен наряду с продуктами переработки каменного угля был главной сырьевой базой оргсинтеза. В Германии до и во время второй мировой войны на базе углехимического ацетилена были практически заменены нефтехимические продук-

ты. Из ацетилена доступным путем может быть получено практически любое используемое вещество нефтехимического происхождения.

Основы химии ацетилена и его производных были заложены работами А.Е. Фаворского в конце XIX – начале XX вв. Большой вклад в разработку многочисленных технологических процессов на основе ацетилена внес В. Реппе. Разработанные им способы получения разнообразных органических продуктов сделали ацетилен в 30-50-е годы XX столетия основным сырьевым источником промышленности органического синтеза. Ацетилен является исходным продуктом для многих химических производств – ацетальдегида, уксусной кислоты, винилхлорида, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, винилацетилена, винилацетата, полимеров и каучуков.

Промышленные производства с применением ацетилена во второй половине XX века были вытеснены более прогрессивными технологиями на основе предельных и непредельных углеводов. Сейчас нефтехимическая и химическая промышленность практически повсеместно базируется на олефиновых и диеновых углеводородах.

Однако перспективы использования ацетилена и его производных не стоит оценивать пессимистически. Это связано с ожидаемым дефицитом углеводородного сырья, возможностями химической переработки угля и природного газа в ацетилен.

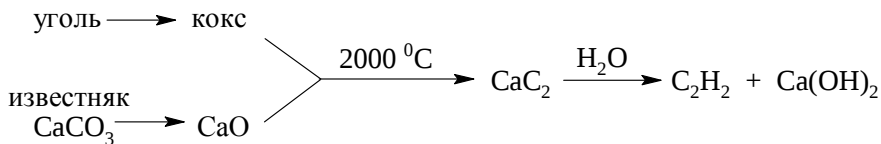
Применение ацетилена также связано с тем, что при его горении в кислороде выделяется огромное количество тепла и температура пламени достигает 3150 °С. Достигаемая при этом температура позволяет расплавить многие металлы. Этим пользуются при сварке и резке металлов (автогенная сварка).

1.1.3.1 Методы получения ацетилена

Особое место в ряду алкинов, с точки зрения промышленной значимости, занимает ацетилен, годовое производство которого в мире достигает 5 млн.т. Методы синтеза ацетилена можно разделить на два типа:

1. Карбидный метод получения ацетилена

Ацетилен синтезируют действием воды на карбид кальция, который, в свою очередь, получают прокаливанием оксида кальция с коксом в электропечах.



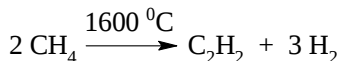
Основными недостатками карбидного метода получения ацетилена являются большой расход электроэнергии на получение карбида кальция, многостадийность превращения сырья и наличие примесей, пассивирующих катализаторы (яды катализаторов). Однако, получение карбидного ацетилена базируется на менее дефицитном каменном угле. Сейчас этот метод используется, главным образом, в ацетиленовых сварочных генераторах.

2. Пиролиз углеводородов

Ацетилен получают путем высокотемпературного пиролиза метана или этана (этилена). Процесс эндотермичен и равновесие смещается вправо при температурах выше 1000-1300 °С. По спо-

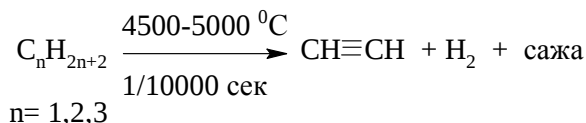
собу подвода тепла для проведения эндотермичной реакции пиролиза углеводородов в ацетилен различают четыре метода:

а) Электрокрекинг природного газа в электродуговых печах.



Метан пропускают между металлическими электродами при нормальном давлении, температуре 1600 °С, времени контакта доли секунды. Полученный газ содержит 12-15 об.% ацетилена (теоретически возможно 25 %), который выделяют растворением в воде под давлением. Из 1000 м³ природного газа получают 300 кг ацетилена.

б) Пиролиз углеводородов в плазмотронах.



Чем меньше время контакта углеводорода с высокой температурой, тем меньше сажи. Оптимальным при указанных температурах оказалось время контакта 1/10000 сек. Можно использовать целую батарею плазмотронов размером всего 65x15 см, производительность каждого из которых составляет 25 тыс. тонн ацетилена в год.

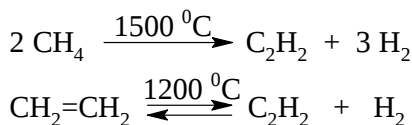
в) Термоокислительный пиролиз (частичное окисление) природного газа.



При окислительном пиролизе смесь метана с кислородом пропускают через пламя горелки. Теплота, необходимая для эндотермической реакции, выделяется за счет сгорания метана.

г) Пиролиз природного газа.

Над огнеупорной насадкой пропускают смесь газа с воздухом, которая, сгорая, нагревает насадку до 1500 °С, а затем на насадке происходит пиролиз газа – метана. Ацетилен получается также при пиролизе этана или этилена.



При получении ацетилена пиролизом углеводородов процесс протекает в одну стадию и требует меньших затрат энергии (кроме электрокрекинга). Однако, ацетилен получается разбавленным и необходима сложная система его выделения и очистки. Наиболее экономичным является окислительный пиролиз.

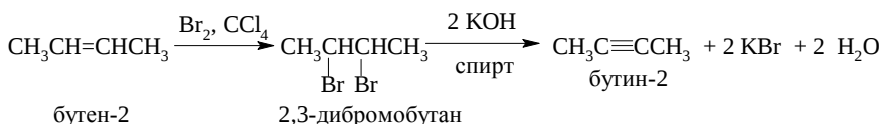
1.1.3.2. Синтез гомологов ацетилена

Гомологи ацетилена обычно получают либо дегидрогалогенированием дигалогеноалканов (вицинальных или геминальных), либо алкилированием ацетиленид-аниона.

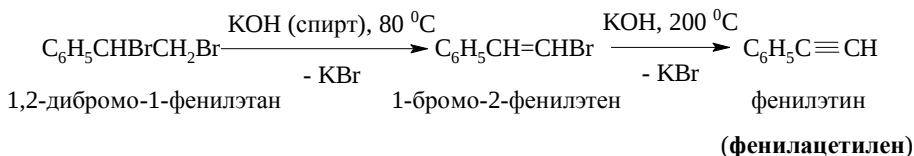
1. Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов

Отщепление двух молекул галогеноводорода от вицинальных

дигалогенидов представляет собой один из самых распространенных методов введения тройной углерод-углеродной связи. Отщепление галогеноводорода достигается с помощью сильных оснований, таких как спиртовой раствор щелочи, KOH в диэтиленгликоле или триэтиленгликоле или амида натрия в жидком аммиаке. Поскольку исходные вицинальные дигалогениды получают присоединением галогена к алкенам, весь процесс галогенирования-дегидрогалогенирования является двухступенчатым процессом превращения алкенов в алкины.



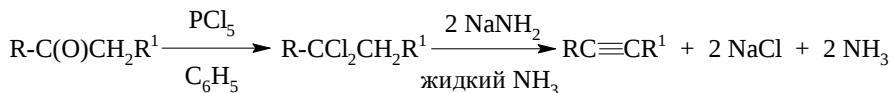
Реакция со спиртовым раствором гидроксида калия протекает в две стадии. На первой стадии в более мягких условиях образуются винилгалогениды, а затем на второй стадии в более жестких условиях образуются алкины.



2. Дегидрогалогенирование геминальных дигалогенидов

В другом методе получения гомологов ацетилена сначала действием пентахлорида фосфора на альдегиды или кетоны синтезируют *гем*-дихлоропроизводные, которые затем дегидро-

хлорируют с помощью КОН в диэтиленгликоле или амидом натрия в жидком аммиаке.

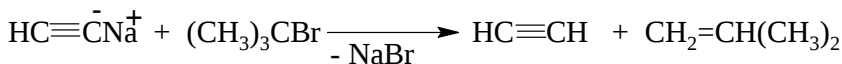


3. Алкилирование ацетиленидов терминальных алкинов

Алкинид-ионы в металлических солях ацетилена и его гомологов алкилируются под действием первичных алкилбромидов и алкилиодидов в апротонных растворителях с образованием гомологов ацетилена.

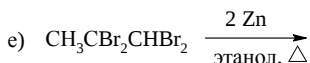
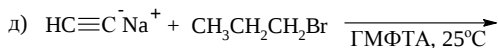
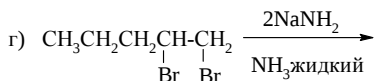
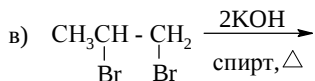
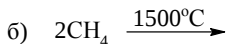
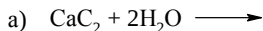


Эта реакция представляет собой типичный процесс бимолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода, где роль нуклеофильного агента выполняют карбанионы ацетилена или алкина-1. Однако, поскольку карбанионы ацетилена и его гомологов являются не только сильными нуклеофильными агентами, но также и очень сильными основаниями, реакции такого типа гладко идут лишь с первичными галогеноалканами. Вторичные и, в особенности, третичные галогеноалканы подвергаются элиминированию.



ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите уравнения следующих реакций. Назовите полученные соединения:



Задача 2. Покажите, каким образом можно получить алкины из следующих галогенопроизводных: а) 1,2-дибромо-4-метилпентана; б) 2,2-дибромобутана; в) 3,3-дихлоропентана; г) 1,2-дихлоро-3,4-диметилпентана; д) 1,1-дибромобутана, е) 2,3-дибромобутана?

Задача 3. Какие дигалогенопроизводные алканов нужно взять в качестве исходных веществ, чтобы получить: а) пентин-1; б) 4-метилпентин-2; в) гексин-3; г) бутин-2; д) 4-метилпентин-1; е) 2,2-диметилгексин-3?

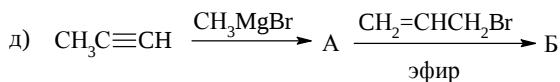
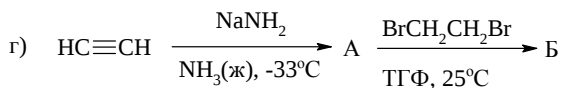
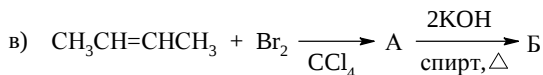
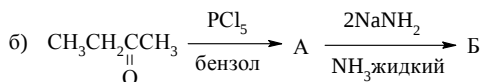
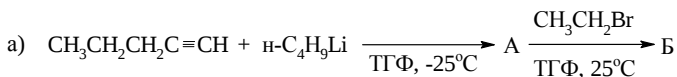
Задача 4. Ацетиленовые углеводороды могут быть получены из этиленовых путем присоединения к последним галогена с последующим отщеплением галогеноводорода от образовавшегося дигалогенопроизводного. Какие из приведенных ниже этиленовых углеводородов могут быть использованы для получения алкинов по этому методу: а) 4-метилпентен-2; б) 2-метилпентен-2; в) 2,5-диметилгексен-3; г) 2-метилгексен-1? Напишите схемы реакций.

Задача 5. Сколько граммов бромистого винила нужно взять, чтобы при действии на него спиртового раствора щелочи получить 1.12 л ацетилена (если практический выход продукта составляет 50 %)?

Задача 6. Напишите схемы получения ацетиленовых углеводородов взаимодействием алкилгалогенидов с ацетиленидами металлов: а) бромистого пропила с ацетиленидом натрия; б) 1-иодо-3-метилбутана с натрийпропинидом; в) бромистого изобутила с изопропилацетиленидом натрия.

Задача 7. Покажите, с помощью каких реакций ацетилен можно превратить в следующие соединения: а) пентин-1; б) гептин-3; в) бутин-2; д) 4-метилпентин-1; е) 5-метилгексин-2; ж) 2,7-диметилоктин-4; з) пентен-1-ин-4?

Задача 8. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов следующих превращений:



Задача 9. Используя дополнительно необходимые органические и неорганические реагенты, напишите все стадии синтеза пропина из приведенных ниже соединений: а) 1,2-дибромопропана; б) пропилена; в) бромистого изопропила; г) пропана; д) пропанола-1; е) ацетилена; ж) 1,1,2,2-тетрабромпропана.

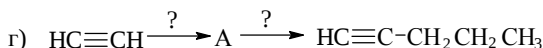
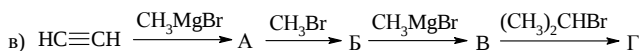
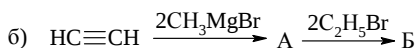
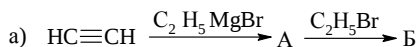
Задача 10. На пропиловый спирт действовали последовательно концентрированной серной кислотой, бромом, спиртовым раствором едкого калия, амидом натрия, 1-бромпропаном. Напишите схемы превращений, назовите конечный продукт.

Задача 11. Как можно получить *трет.*-бутилацетилен, взяв в качестве исходного вещества 3,3-диметилбутанол-2?

Задача 12. Из какого спирта можно получить 4-метилпентин-1? Напишите уравнения последовательных реакций.

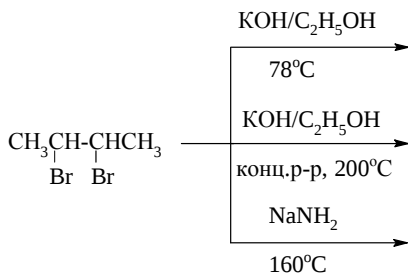
Задача 13. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) 3-метилбутен-1 $\rightarrow$ 3-метилбутин-1; б) бутен-1 $\rightarrow$ бутин-2; в) пропен $\rightarrow$ гексин-2; г) бутанол-1 $\rightarrow$ октин-3?

Задача 14. Заполните следующие схемы превращений:



Задача 15. Приведите схему синтеза гексин-4-ена-1 из пропилена и неорганических реагентов.

Задача 16. Завершите уравнения реакций. Дайте объяснение их результатам.



Задача 17. Укажите условия реакций и необходимые реагенты для осуществления следующих превращений: ацетилен $\rightarrow$ винилацетилен $\rightarrow$ бутадиен-1,3 $\rightarrow$ 2,3-дибромобутан $\rightarrow$ диметилацетилен.

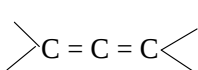
Задача 18. При нагревании 1,2-дибромогептана с КОН в водном этаноле получают смесь трех изомерных соединений с элементным составом $C_7H_{13}Br$. Каждый из них далее превращают в один и тот же алкин. Напишите структурные формулы изомерных алкилбромидов. Какой реагент следует применять на второй стадии?

Задача 19. Наилучший способ получения *трет.*-бутилацетилена основан на применении в качестве исходного продукта 3,3-диметилбутанона-2. Предложите схему этого синтеза.

Задача 20. Приведите схему синтеза *транс*-пентена-2 из бутена-2, метилбромида и других необходимых реагентов.

1.1.4 Алкадиены

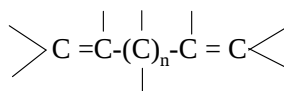
Ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} , называют алкадиенами. В молекулах алкадиенов может быть различное расположение двойных связей. В зависимости от их взаимного расположения различают три типа диенов:



кумулированные

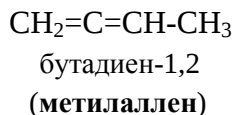
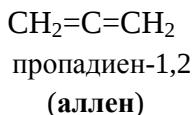


сопряженные



изолированные $n \geq 1$

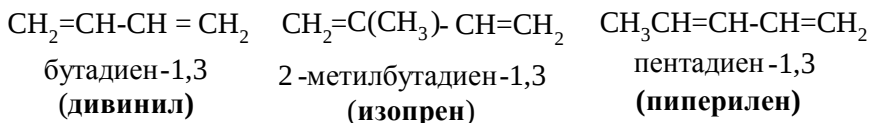
Кумулированные диены или 1,2-диены содержат две двойные связи у одного атома углерода. Простейший углеводород этого типа имеет тривиальное название аллен, поэтому кумулированные диены часто называют алленами:



Сам по себе аллен, как и другие кумулированные диеновые углеводороды, пока еще не нашел широкого практического применения, и удобных методов его синтеза не имеется.

Ряд алленов и кумуленов (кумулированные полиены) встречаются в природе, некоторые из них обнаруживают интересные биологические свойства.

К сопряженным диенам относят алкадиены, в молекулах которых двойные связи разделены одной одинарной связью.



Сопряженные алкадиены (диены-1,3) являются наиболее важными в практическом отношении диеновыми мономерами и широко используются в промышленности синтетического каучука.

В мире ежегодно производят более 100 млн. тонн диеновых углеводородов (и каучука). Наиболее хорошо изученные диены – дивинил и изопрен – полимеризуются и сополимеризуются со многими другими мономерами (стирол, акрилонитрил и др.), образуя ряд промышленно важных эластомеров.

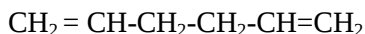
Простые сопряженные алкадиены встречаются в природе как важные компоненты половых феромонов насекомых. Феромоны – летучие соединения, посредством которых насекомые передают друг другу различного рода информацию. Среди них есть соединения или группы соединений, вызывающие чувство

тревоги, регулирующие поведение насекомых в семьях, привлекающие самцов к самкам.

Если две двойные связи разделены двумя или более простыми связями, такие диены относятся к классу изолированных диенов.



пентадиен-1,4



гексадиен-1,5

Изолированные диены по своим свойствам и методам получения мало отличаются от алкенов.

Наибольшее практическое значение имеют сопряженные диены. Поэтому их методы получения будут рассмотрены прежде всего.

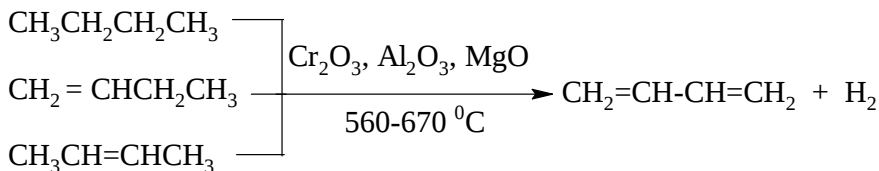
1.1.4.1 Способы получения сопряженных диенов

Для получения сопряженных диенов существует большое число разнообразных методов. Наиболее общими из них являются дегидрирование алканов или алкенов, дегидратация диолов, ненасыщенных спиртов, дегидрогалогенирование дигалогеналканов. Здесь подробно будут рассмотрены методы получения наиболее важных алкадиенов – бутадиена-1,3 и 2-метилбутадиена-1,3.

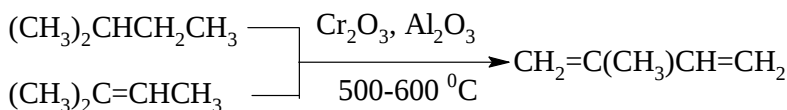
1. Дегидрирование алканов и алкенов (метод Бызова).

В промышленности бутадиен-1,3 в настоящее время получают, в основном, каталитическим дегидрированием бутан-бутеновой фракции, содержащейся в газах нефтепереработки и

попутных газах, или выделяют из фракции C_4 пиролиза нефтепродуктов (при производстве этилена).



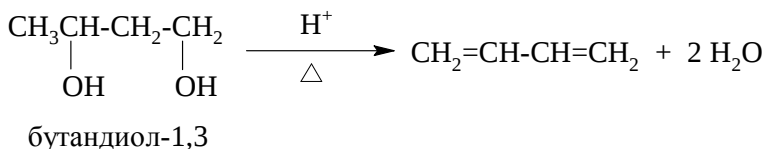
Изопрен получают аналогично бутадиену дегидрированием изопентан-изопентеновой фракции переработки нефти, а также выделяют из фракции C_5 пиролиза нефтепродуктов, получаемой при производстве этилена.

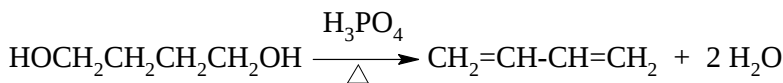


2. Дегидратация алкандиолов

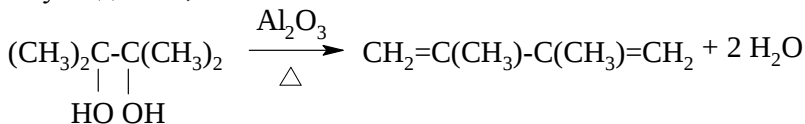
Имеется много методов получения диенов, основанных на элиминировании воды из насыщенных диолов-1,3 и -1,4, α,β -ненасыщенных спиртов.

Бутадиен-1,3 можно получать дегидратацией бутандиола-1,3 и бутандиола-1,4 в присутствии минеральных кислот.





бутандиол-1,4

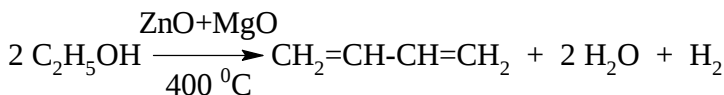


НО ОН

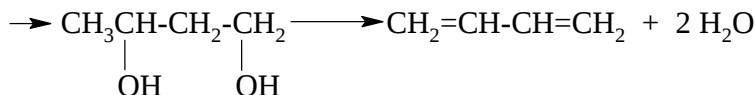
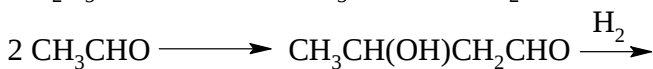
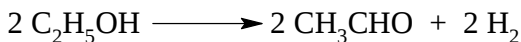
2,3-диметилбутандиол-2,3

3. Метод Лебедева

Дегидратация бутандиола-1,3 является последней стадией получения бутадиена-1,3 по методу Лебедева из этилового спирта.

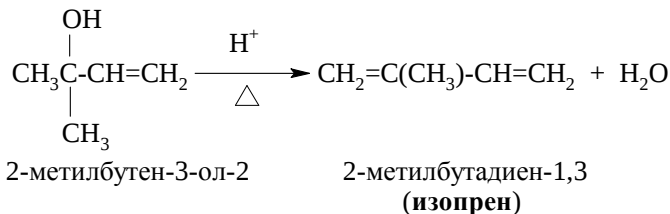


Реакция включает следующие стадии: дегидрирование спирта до альдегида, альдольную конденсацию альдегида, восстановление альдоля до бутандиола-1,3 и, наконец, дегидратацию последнего:

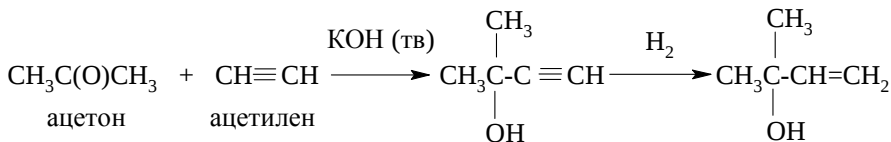


4. Метод Фаворского

Изопрен легко получают дегидратацией ненасыщенного спирта – 2-метилбутен-3-ола-2.

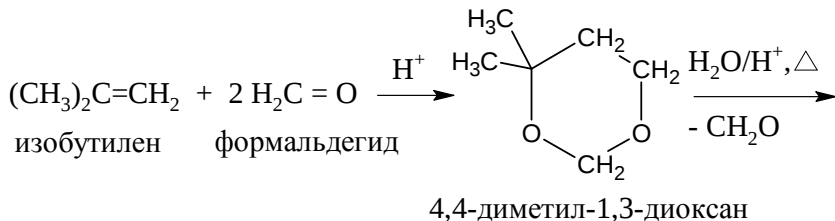


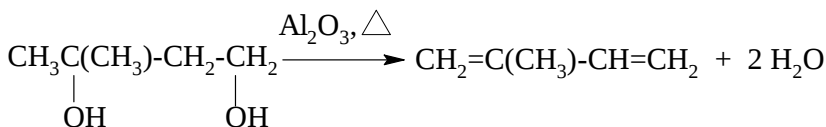
Исходный ненасыщенный спирт получают гидрированием продукта присоединения ацетилена к ацетону.



5. Метод Принса

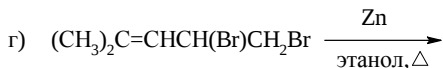
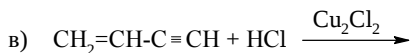
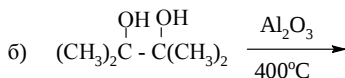
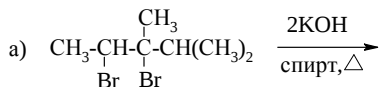
В основе одного из промышленных методов получения изопрена лежит расщепление гетероциклического соединения – 4,4-диметил-1,3-диоксана, который получают из изобутилена и формальдегида (реакция Принса).





ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите уравнения следующих реакций. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК:



Задача 2. Напишите схемы синтеза 2-метилбутадиена-1,3 из следующих соединений: а) 2-метилбутандиола-1,4; б) 1,4-дибромо-2-метилбутана; в) 2-метил-4-хлорбутена-1; г) 2-метилбутен-3-ола-2. Укажите необходимые реагенты и условия.

Задача 3. Предложите способы получения (не менее двух) изопрена из изопентана.

Задача 4. Напишите схему получения 2-метилбутадиена-1,3, исходя из 3-метилбутанола-1.

Задача 5. Приведите схему синтеза 2,5-диметилгексадиена-2,4 из ацетилена и ацетона.

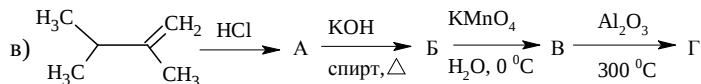
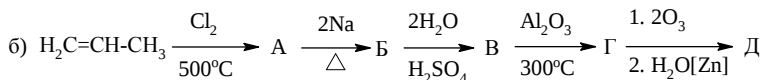
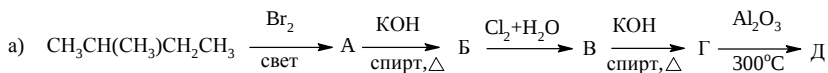
Задача 6. Предложите схемы для следующих превращений: а) бутен-1 → бутадиен-1,3; б) бутанол-1 → бутадиен-1,3; в) циклопентан → цикlopentadiен-1,3.

Задача 7. Напишите реакции, с помощью которых из пропилена и других неорганических реагентов можно получить: а) гексадиен-1,5; б) гексадиен-2,4.

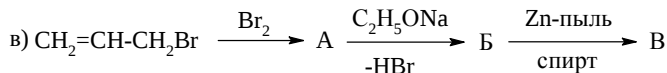
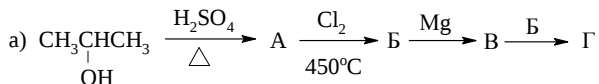
Задача 8. Один из способов получения изопрена основан на взаимодействии изобутилена с формальдегидом. В присутствии катализатора, серной кислоты (при 20 °С), одна молекула изобутилена конденсируется с двумя молекулами формальдегида, образуя 4,4-диметилдиоксан-1,3. Последний в присутствии фосфорной кислоты при 220 °С гидролизуется с разрывом кольца. Дегидратация продукта гидролиза дает изопрен. Напишите уравнения реакций.

Задача 9. Какие основные продукты образуются при дегидрогалогенировании 4-бромогексена-2?

Задача 10. Завершите следующие реакции. Напишите структурные формулы всех промежуточных и конечных соединений.



Задача 11. Расшифруйте цепочку превращений. Напишите структурные формулы всех промежуточных и конечных соединений.



Задача 12. Каким образом из изобутилена и других неорганических реагентов можно получить 2,5-диметилгексадиен-1,5?

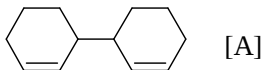
Задача 13. Приведите схему получения 1,4-дифенилбутадиена-1,3, исходя из толуола, ацетилена и неорганических реагентов.

Задача 14. Используя в качестве исходных реагентов ацетилен и неорганические реагенты, предложите схему получения гексадиена-2,4.

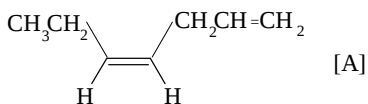
Задача 15. Приведите схему синтеза 2-метилпентадиена-1,3 из метилацетилена и других необходимых реагентов.

Задача 16. Напишите схему получения гексатриена-1,3,5 из ацетилена и неорганических реагентов.

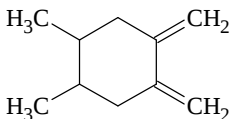
Задача 17. Предложите удобный способ получения соединения А из циклогексана и неорганических реагентов.



Задача 18. Предложите синтез соединения А из этилена, ацетилена, аллилбромида и других необходимых реагентов.



Задача 19. Используя в качестве исходных 2,3-диметилбутандиол-2,3, диметилловый эфир малеиновой кислоты и другие необходимые реагенты, предложите способ получения сопряженного диена следующего строения:



Задача 20. Предложите два метода синтеза 2,3-диметилбутадиена-1,3 из пропилового спирта и других доступных реагентов, используя в качестве одной из стадий синтез пинакона.

1.2 КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Карбоциклические углеводороды – органические вещества, содержащие циклы лишь из атомов углерода. Они подразделяются на два ряда: алициклические и ароматические углеводороды.

1.2.1 Алициклические углеводороды

Алициклические углеводороды являются алифатическими соединениями – циклическими аналогами алканов, алкенов и алкадиенов. Поэтому различают циклоалканы, циклоалкены и циклоалкадиены.



циклогексан



циклогексен



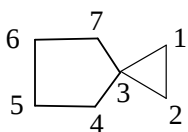
циклопентадиен

Алициклические углеводороды классифицируют также в зависимости от величины цикла, числа циклов и их способов соединения.

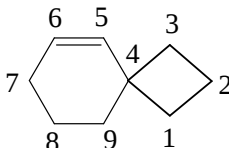
По числу циклов они делятся на моноциклические (один цикл), бициклические (два цикла) и полициклические.

В зависимости от способа соединения различают: спиросоединения – два цикла имеют один общий углеродный атом; конденсированные – имеют два общих углеродных атома; мостиковые – циклы имеют три и более общих атомов углерода; ансамбли циклов – циклы не имеют общего углеродного атома.

Спироалканы и алкены

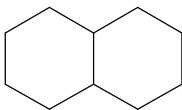


спиро[2.4]гептан

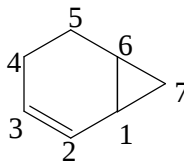


спиро[3.5]нонен-5

Конденсированные циклические системы

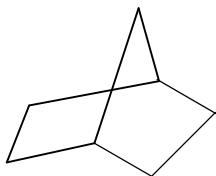


бицикло[4.4.0]декан
(декалин)

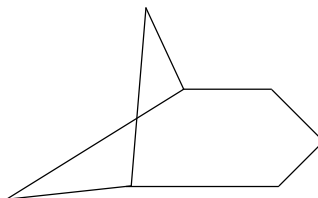


бицикло[4.1.0]гептен-2
(норкарен)

Мостиковые циклические системы

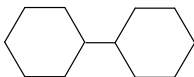


бицикло[2.2.1]гептан
(норборнан)

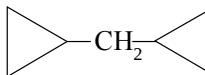


бицикло[3.1.1]гептан

Ансамбли циклов

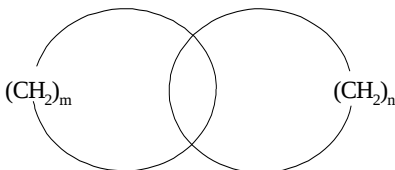


дициклогексан

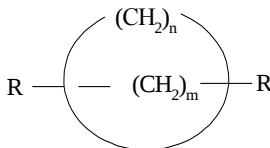


дициклопропилметан

В последние годы интенсивно разрабатываются методы получения циклических систем, образованных за счет механических факторов. Наиболее интересны среди них катенаны, у которых два кольца связаны наподобие звеньев цепочки, а также ротаксаны, у которых в кольцо одной молекулы «вставлена» молекула соединения с неразветвленной цепью, имеющая по концам объемистые группы.



катенаны



ротаксаны

В настоящем разделе будут рассмотрены способы получения только моноциклических углеводородов. В зависимости от разме-

ра различают циклы: малые (3- и 4-членные), нормальные (5-, 6-, 7-членные), средние (8-11-членные), макро (12- и более членные).

Соединения с пятичленным и шестичленными циклами чрезвычайно распространены в природе, и они могут быть получены из различных природных источников. Низшие и высшие циклы входят в состав соединений сложного строения: в терпены и их производные, в алкалоиды и некоторые другие вещества (пиретрины). Циклопентан, циклогексан и их алкилпроизводные широко представлены в нефти и природных соединениях.

Циклогексан широко используется в качестве растворителя и как исходное сырье в производстве полиамидов. Циклопропан обладает наркотическими свойствами и раньше применялся для общей анестезии.

1.2.1.1 Методы получения

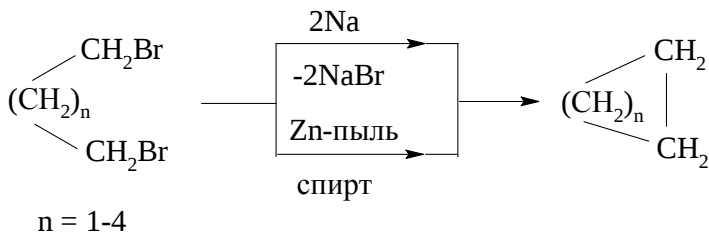
Циклопентан, циклогексан и их гомологи входят в состав углеводов нефти и выделяются из нее в промышленном масштабе.

Синтетические методы получения алициклов основаны на циклизации алифатических соединений и превращении циклического соединения в требуемый алициклический углеводород. В первом случае при необходимости образующиеся соответствующие производные трансформируют в углеводород.

1. Внутримолекулярное дегалогенирование дигалогенопроизводных алканов

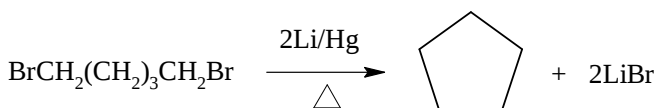
Нагревание дибромоалканов с металлическим натрием или

цинковой пылью приводит к образованию циклоалканов.



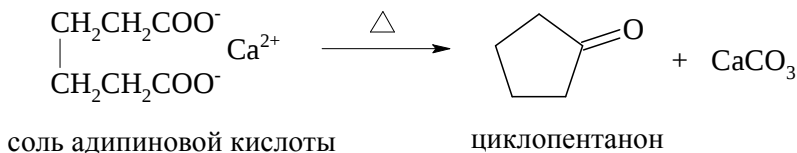
Хотя эта реакция пригодна для получения циклоалканов, содержащих от 3 до 6 атомов углерода, указанный синтез приводит к хорошим выходам лишь в случае циклопропана.

В качестве дегалогенирующих агентов применяют также магний или амальгаму лития. В последнем случае с хорошим выходом можно получить циклопентан.

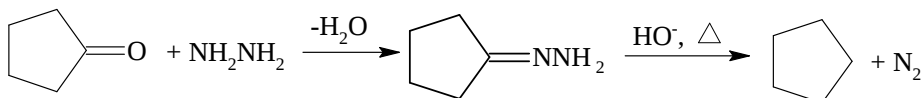
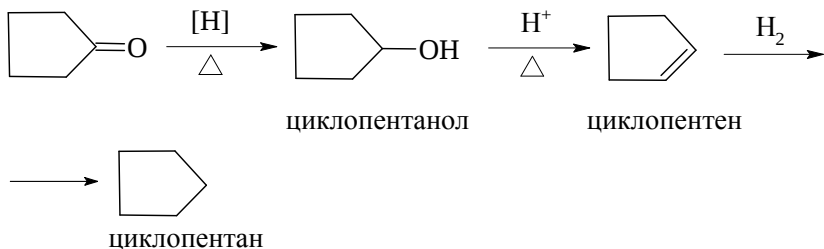


2. Пиролиз солей дикарбоновых кислот

Кальциевые и бариевые соли дикарбоновых кислот при сухой перегонке превращаются в циклоалканоны. Этот метод удобен для синтеза пяти и шестичленных циклов и непригоден для получения циклопропанов и циклобутанов.



Образовавшийся циклический кетон может быть восстановлен различными методами до углеводорода.



Сухая перегонка ториевых солей дикарбоновых кислот под уменьшенным давлением позволяет синтезировать большие циклы (Ружичка, 1928 г.).

3. Методы, основанные на перициклических реакциях

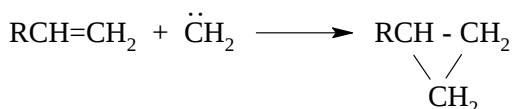
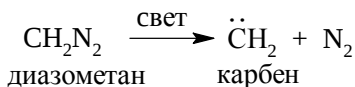
а) Циклодимеризация этилена ([2+2]-циклоприсоединение).

Процесс протекает лишь при ультрафиолетовом облучении, так как он запрещен по симметрии молекулярных орбиталей. Взаимодействие между возбужденной молекулой этилена и этилена основного состояния уже является разрешенным процессом.



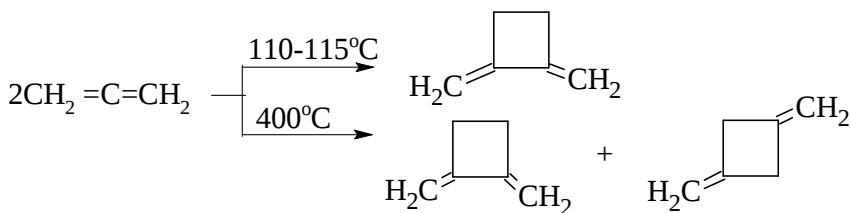
б) Циклопропанирование алкенов ([2+2]-циклоприсоединение).

Карбены, полученные разными способами, присоединяются по двойной связи алкенов, формируя циклопропановый фрагмент.



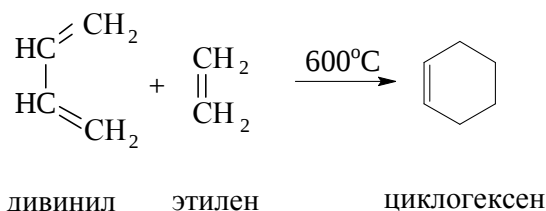
в) Циклодимеризация аллена в 1,2- и 1,3-диметиленциклобутаны.

Изомерный состав продуктов реакции зависит от температурных условий.



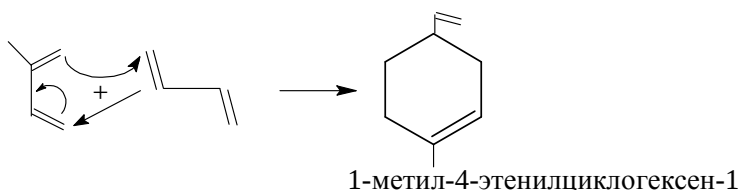
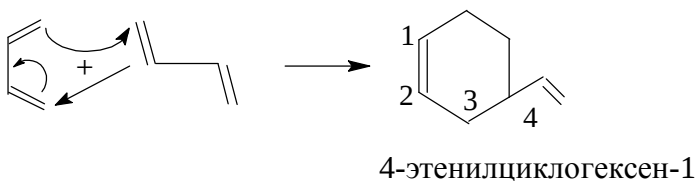
г) Диеновый синтез ([4+2]-циклоприсоединение).

Для получения циклогексена и его самых различных производных широкое применение получил диеновый синтез. Эта реакция заключается во взаимодействии соединений, содержащих сопряженную систему кратных связей (диены), с соединениями, имеющими двойную или тройную связь (диенофилы).



Процесс является разрешенным по симметрии МО и протекает на холоду или при нагревании в зависимости от активности диена и диенофила.

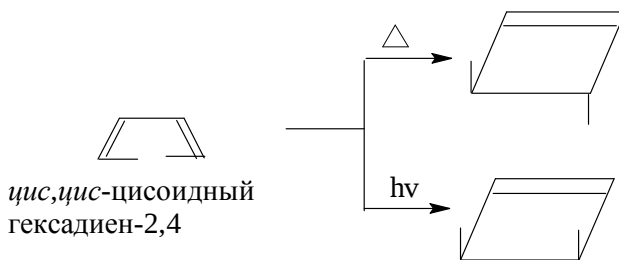
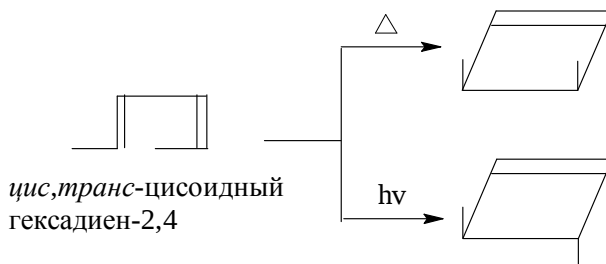
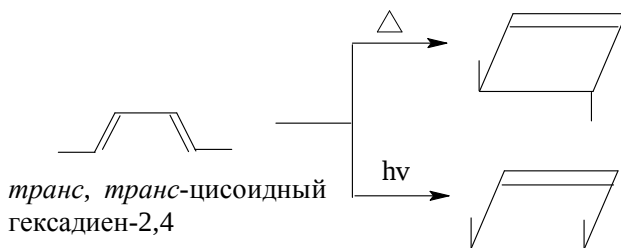
Циклодимеризация бутадиена и циклосополимеризация бутадиена с изопреном приводят к замещенным циклогексенам.



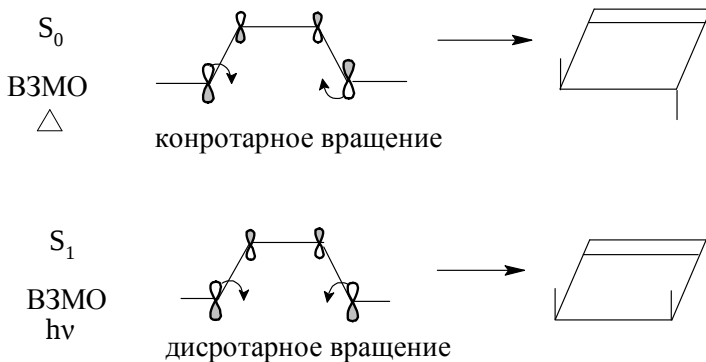
д) Электроциклизация сопряженных полиенов.

Она обратима и протекает как при нагревании, так и при ультрафиолетовом облучении. В зависимости от конфигурации полиена и условий проведения реакции исключительно образуется один стереоизомер, т.е. процесс является стереоспецифичным.

Ниже приводятся схемы электроциклизации изомерных гексадиенов-2,4 в различных условиях.

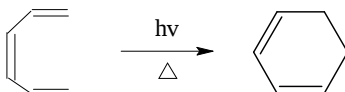


Ниже приводится МО-интерпретация стереоспецифичности этих реакций на примере *транс, транс*-цисоидного гексадиена-2,4.



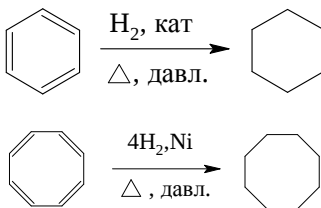
При кон- и дисротарном вращении р-орбиталей на ВЗМО в S_0 - (при нагревании) и S_1 -состояниях (при облучении) для их перекрывания дольками волновой функции одного знака метильные группы в продуктах реакции оказываются в *транс*- и *цис*- положениях.

При электроциклизации гексатриена-1,3,5 образуется гексадиен-1,3.



4. Гидрирование ненасыщенных карбоциклов

Ненасыщенные карбоциклы могут быть восстановлены водородом в присутствии катализатора.

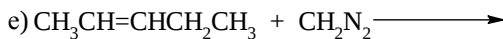
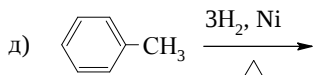
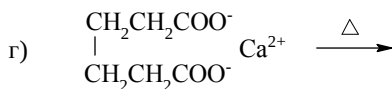
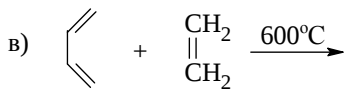
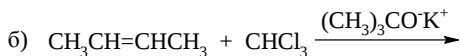
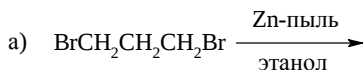


ЗАДАЧИ

Задача 1. Напишите уравнения реакций получения циклопарафинов, используя в качестве исходных: а) 1,3-дибромопропан; б) 1,4-дибромо-2-метилбутан; в) 1,4-дибромо-2,2-диметилпентан; г) 1,5-диiodo-2-метилгексан; д) 2,6-дихлоро-4-этилгептан. Назовите циклопарафины.

Задача 2. Из каких дибромопроизводных можно получить: а) циклобутан; б) метилциклопропан; в) метилциклобутан; г) 1,2-диметилциклобутан; д) 1,3-диметилциклобутан?

Задача 3. Завершите следующие реакции и назовите образующиеся соединения:



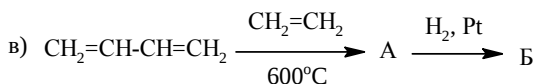
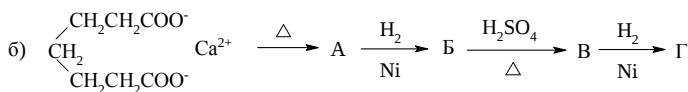
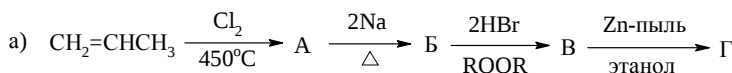
Задача 4. Напишите уравнения реакций для следующей цепочки последовательных превращений: 2,4-диметилпентадиен-1,3 $\rightarrow$ 2,4-дибромо-2,4-диметилпентан $\rightarrow$ 1,1,2,2-тетраметилциклопропан.

Задача 5. Какие четыре циклоалкена при каталитическом гидрировании образуют метилциклопентан?

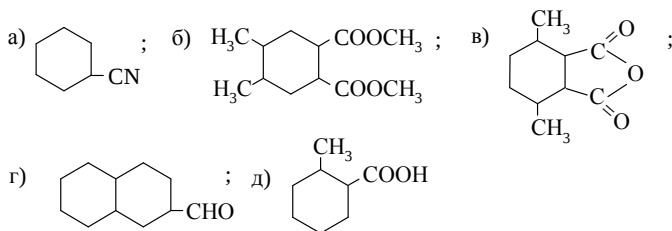
Задача 6. Предложите схемы синтезов следующих циклоалканов из соответствующих гликолей: а) циклопропана; б) метилциклобутана; в) 1,1-диметилциклопропана; г) 1,2-диметилциклобутана.

Задача 7. Предложите схему синтеза дициклопентила (циклопентилциклопентана) из циклопентана и неорганических реактивов.

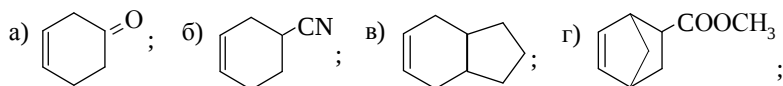
Задача 8. Заполните следующие схемы превращений:

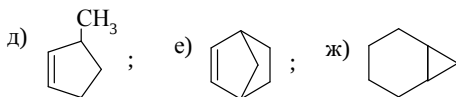


Задача 9. Используя реакцию диенового синтеза, приведите схемы синтеза следующих производных циклогексана:



Задача 10. Какие из следующих соединений не могут быть получены по реакции Дильса-Альдера и почему?

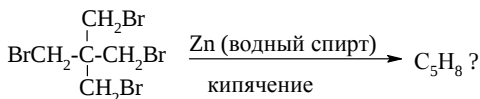




Задача 11. Приведите схемы синтезов с использованием малонового эфира: а) циклопропанкарбоновой кислоты; б) циклобутанкарбоновой кислоты.

Задача 12. Предложите способы получения метилциклопропана: а) из ди-галогенопроизводного углеводорода; б) из малонового эфира.

Задача 13. Каково строение углеводорода C_5H_8 , образующегося в результате следующей реакции:



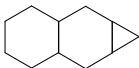
Задача 14. Исходя из пропилена и необходимых неорганических реагентов предложите схему синтеза циклопропана.

Задача 15. Используя циклогексан, метилбромид и другие необходимые реагенты, приведите схему синтеза метилциклогексана.

Задача 16. Предложите схемы синтеза следующих веществ: а) метилциклогексана из пентадиена-1,3 и этилена; б) этилциклогексана из ацетилена; в) 1,2-дибромо-4-метилциклогексана из толуола; г) изопропилциклогексана из бензола и пропилена.

Задача 17. Приведите схему синтеза цикlopentана из бензола.

Задача 18. Из циклогексена, бутадиена-1,3, диазометана и других необходимых реагентов приведите схему получения следующего соединения:



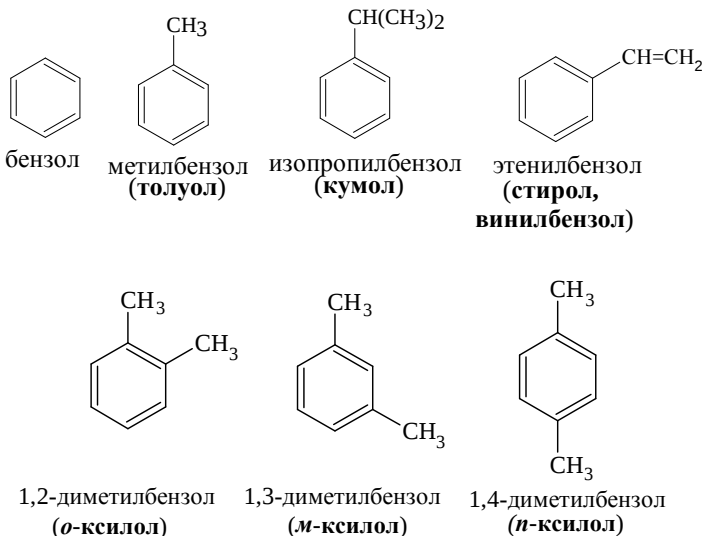
Задача 19. Напишите схему синтеза нижеприведенного соединения, исходя из циклогексена, диазометана и других необходимых реагентов.



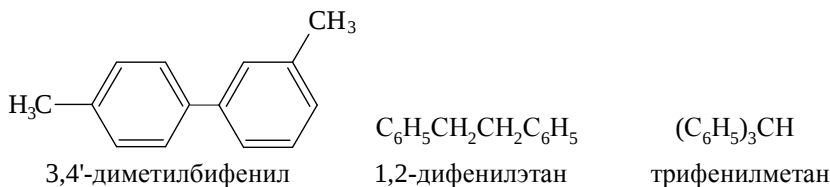
1.2.2 Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды в зависимости от числа циклов и способа их соединения в молекуле подразделяются на:

1. Моноциклические (моноядерные) – бензол и его гомологи (арены).

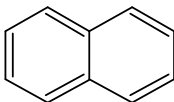


2. Полициклические (полиядерные) с изолированными циклами. Они, в свою очередь, делятся на два типа: у одних ароматические радикалы непосредственно связаны между собой, а у других они являются заместителями алифатической части молекулы.

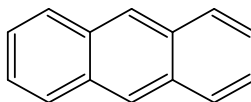


3. Полициклические с конденсированными ядрами. Они бывают трех типов:

а) с линейно-конденсированными циклами:

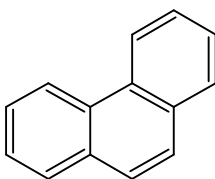


нафталин

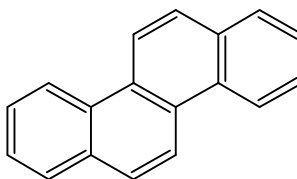


антрацен

б) с ангулярно-конденсированными циклами:

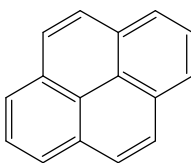


фенантрен



хризен

в) с периконденсированными циклами:



пирен

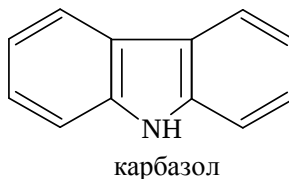
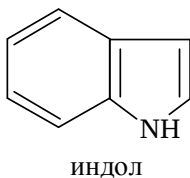
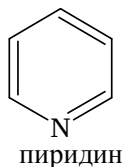
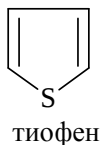
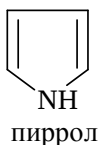
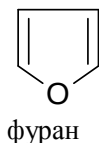
Все вышеприведенные соединения содержат фрагмент бензола. Их называют бензоидными ароматическими соединениями. В общем случае к ароматическим системам относят плоские карбо- и гетероциклические полиены с $(4n+2)$ циклически делокализованными р- и π -электронами, где $n=0, 1, 2$ и т.д. (правило ароматичности Хюккеля). Когда $n=0$, получается ароматическая система катиона циклопропенилия (циклопропенилий-иона); $n=1$ – бензола и его гомологов, циклопентадиениль-

ного аниона (циклопентадиенид-иона), катиона тропиля (циклогептатриениля), пиридина; $n=2$ – нафталина, индола, хинолина; $n=3$ – изомерных антрацена и фенантрена, карбазола.

Небензоидные ароматические системы



Гетероциклические ароматические системы



Ароматические углеводороды являются исходными продуктами для получения огромного числа практически важных веществ: высокомолекулярных, красящих, фармацевтических, взрывчатых, вкусовых и т.д. Бензол, несомненно, является самым важным полупродуктом крупнотоннажного производства в химической промышленности и в этом отношении он уступает только этилену. Бензол используется для производства стирола, циклогексана, циклогексанола, циклогексанона, адипиновой кислоты и гексан-

диамин-1,6, фенола, нитробензола, малеинового ангидрида, алкилбензенсульфонатов.

Из толуола получают толуолдиазоацетат, бензойную кислоту, тринитротолуол (тротил), которые используются в производстве красителей и взрывчатых веществ.

Изопропилбензол (кумол) – важный промышленный продукт в процессе получения фенола и ацетона из бензола кумольным способом.

Смесь ксилолов используют в качестве компонента высокооктановых бензинов и растворителей в лакокрасочной промышленности. Окислением *n*-ксилола получают терефталевую кислоту, применяемую для производства синтетических полиэфиров. В настоящее время до 80 % фталевого ангидрида получают в результате окисления *o*-ксилола. Фталевый ангидрид широко используется для получения полиэфиров (амидных смол), пластификаторов (сложных эфиров фталевой кислоты) и красителей.

Бифенил широко применяется в качестве теплоносителя для обогрева химических реакторов. Некоторые производные бифенила используют в производстве красителей.

1.2.2.1. Получение мооядерных углеводов

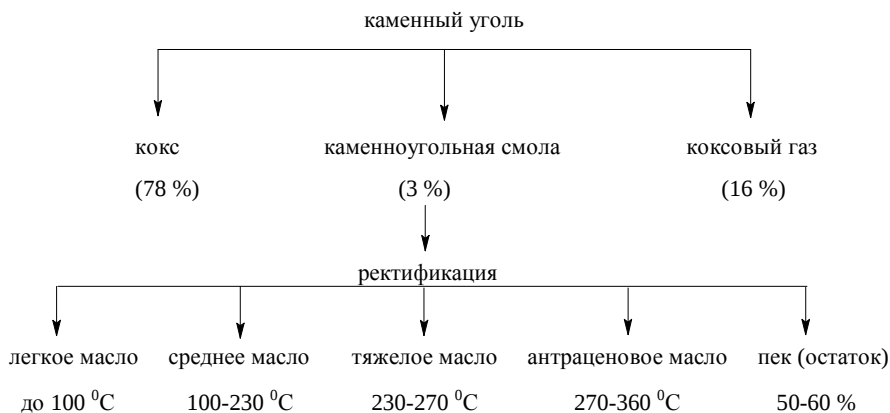
Ароматические углеводороды в промышленности получают при переработке каменного угля, нефти и алкилировании бензола. В лаборатории используют алкилирование и ацилирование с последующим восстановлением кетонов.

1. Использование каменного угля в качестве исходного сырья

Исторически первыми источниками получения ароматических углеводородов были коксовый газ и каменноугольная смола, образующиеся при коксовании каменного угля при 1000 -1200 °С. Из коксового газа в пересчете на 1 т перерабатываемого камен-

ного угля получается 5-10 кг бензола, 1-2 кг толуола, 0.1-0.5 кг ксилолов. Каменноугольная смола является сложной смесью ароматических соединений, из которых фракционной перегонкой выделяют свыше 160 индивидуальных продуктов.

Переработка каменного угля осуществляется следующим образом:



Из коксового газа в расчете на 1 т угольной шихты получают 10-12 кг ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, пиридиновые основания).

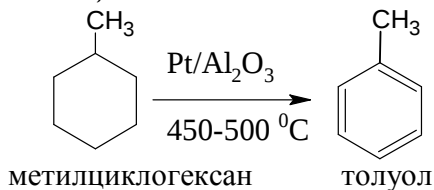
Вторичной фракционной перегонкой легкого масла получают бензол, толуол, ксилолы. Из среднего масла выделяют нафталин, фенол, хинолин. В тяжелом масле содержатся полициклические ароматические углеводороды (нафталин, дифенил, аценафтен, флуорен и другие), а в антраценовом масле – антрацен, фенантрен, карбазол, пирен и другие полициклические соединения.

Однако, коксохимическое производство не в состоянии удовлетворить современные потребности химической промышленности в ароматических углеводородах.

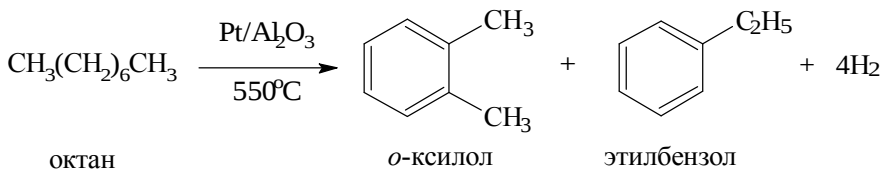
2. Использование нефти в качестве исходного сырья

В настоящее время одним из основных источников аренов является нефть. Из некоторых нефтей (среднеазиатских) ароматические углеводороды можно выделить непосредственно перегонкой. Однако, основную часть аренов получают в результате каталитического риформинга нефтяных фракций. В этих условиях ароматические углеводороды образуются в результате трех основных типов превращений:

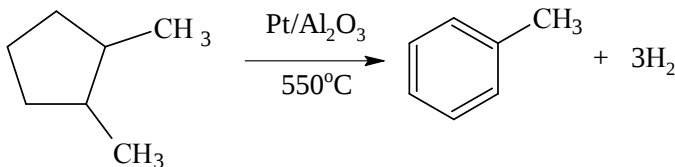
а) Дегидрирование циклогексана и его гомологов:



б) Дегидроциклизация алканов, имеющих 6 и более атомов углерода в основной цепи:



в) Дегидроизомеризация гомологов цикlopentана:



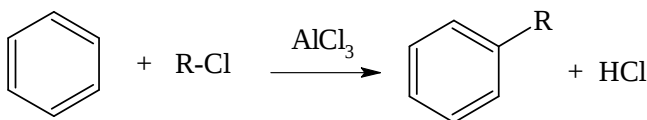
Индивидуальные арены выделяют при перегонке продуктов риформинга на высокопроизводительных ректификационных колоннах.

3. Алкилирование бензола и его производных

Для получения алкилбензолов существует ряд синтетических методов, которые основаны на введении разнообразных алкильных групп в бензольное кольцо исходных более простых аренов.

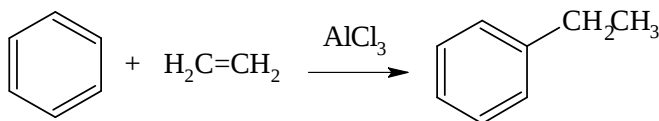
а) Алкилирование по Фриделю-Крафтсу.

Наиболее общим методом получения алкилбензолов является алкилирование бензола по Фриделю-Крафтсу.

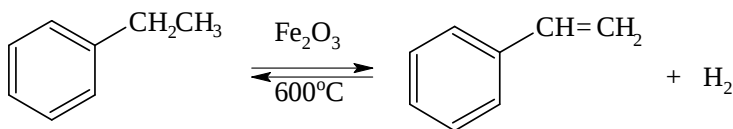


Алкилирующими реагентами служат галогеналканы, алкены или спирты. Наряду с хлоридами алюминия могут применяться и другие кислоты Льюиса, а также протонные кислоты – HF, H₂SO₄, H₃PO₄. Реакция имеет большое значение, прежде всего, для производства этилбензола и кумола.

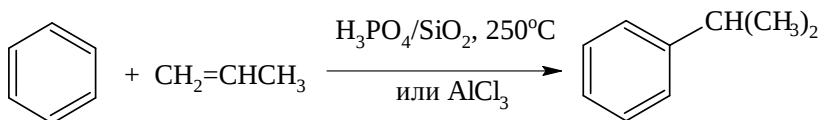
Этилбензол получают, в основном, этилированием бензола этиленом в присутствии хлорида алюминия.



Производство этилбензола осуществляется главным образом с целью его дальнейшей переработки в стирол – исходный мономер для получения разнообразных материалов.



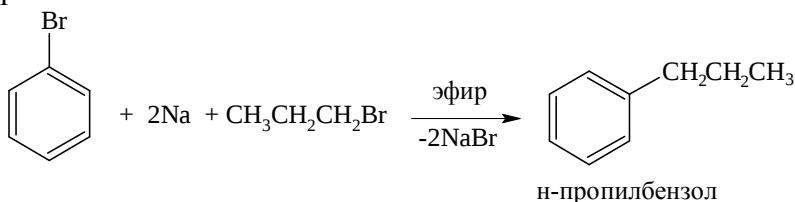
Аналогично этилбензолу из бензола получают изопропилбензол (кумол), используя вместо этилена пропилен.



В настоящее время более 70 % производимого фенола получают из кумола.

б) Реакция Вюрца-Фиттига.

Другим классическим способом синтеза алкилбензолов является реакция Вюрца-Фиттига, заключающаяся в конденсации смеси арил- и алкилгалогенидов под действием металлического натрия.

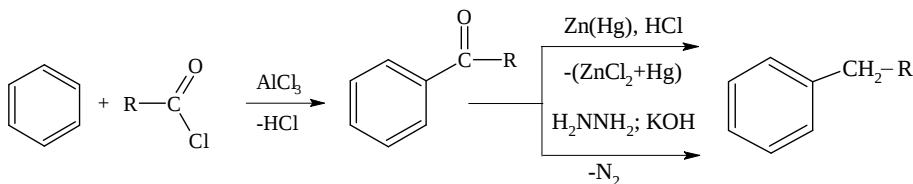


Дополнительными продуктами реакции являются н-гексан и дифенил.

4. Восстановление жирно-ароматических кетонов

Алкилбензолы получают также путем ацилирования бензола с последующим восстановлением карбонильной группы. Восста-

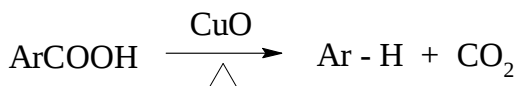
новление жирно-ароматических кетонов может быть проведено амальгамированным цинком по Клемменсену или гидразином в присутствии гидроксида калия по реакции Кижнера-Вольфа.



В отличие от алкилирования, ацилирование не сопровождается побочными процессами изомеризации и полизамещения. Этот метод является хорошим способом получения алкилбензолов в лабораторных условиях.

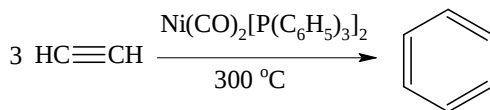
5. Декарбоксилирование аренкарбоновых кислот

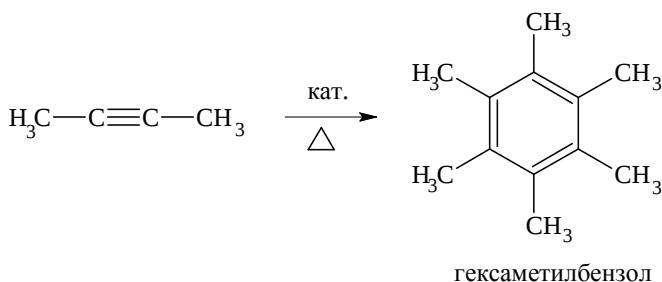
Аренкарбоновые кислоты при нагревании в присутствии оксида меди подвергаются декарбоксилированию:



6. Циклотримеризация алкинов

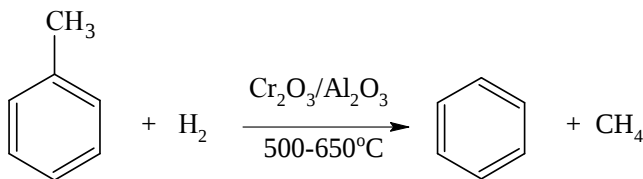
В присутствии металлоорганических катализаторов ацетилен и его гомологи в результате циклотримеризации легко превращаются в арены.





7. Деалкилирование алкиларенов

В настоящее время количество производимого бензола не удовлетворяет растущим запросам химической промышленности, в то время как производство толуола превышает потребности индустрии в этом углеводороде. Поэтому разработан процесс каталитического получения бензола из толуола, называемый гидродеметилированием:

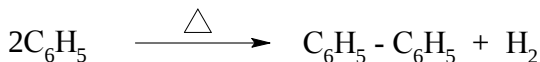


Выход бензола достигает 99 %.

1.2.2.2. Получение углеводородов с изолированными циклами

1. Синтез бифенила пиролизом бензола

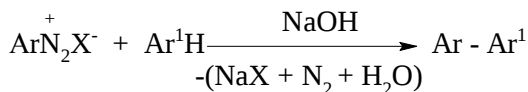
При пропускании бензола через нагретую до 700-800 °С железную трубку образуется бифенил.



В качестве интермедиата образуется фенил-радикал.

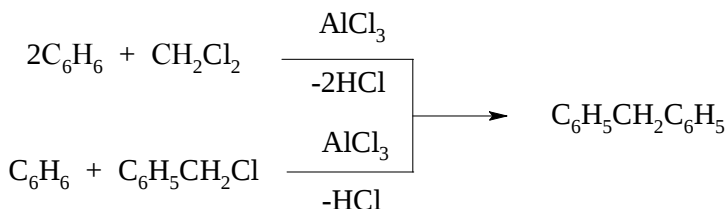
2. Несимметрично замещенные диарилы получают по реакции Гомберга-Бахмана

Реакция имеет большое значение для получения несимметричных диариллов и заключается в конденсации солей диазония с ароматическими соединениями под действием водной щелочи.



3. Синтез диарил- и триарилметанов по реакции Фриделя-Крафтса

Дифенилметан получают алкилированием по Фриделю-Крафтсу бензола, используя в качестве алкилирующих реагентов дихлорметан или бензилхлорид.

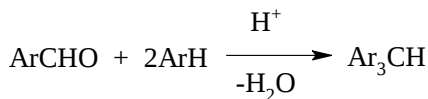
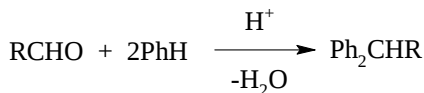


Аналогичным способом получают также гомологи дифенилметана.

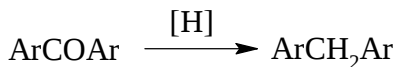
Трифенилметан, как и дифенилметан, получают алкилированием, используя в качестве алкилирующего реагента трихлорметан.



4. Конденсация альдегидов с аренами в сильно кислой среде



5. Восстановление диарилкетонов



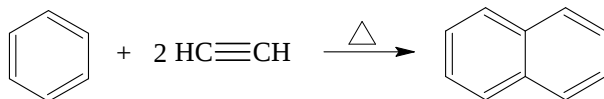
1.2.2.3. Получение углеводородов с конденсированными ядрами

1. Использование каменного угля в качестве сырья

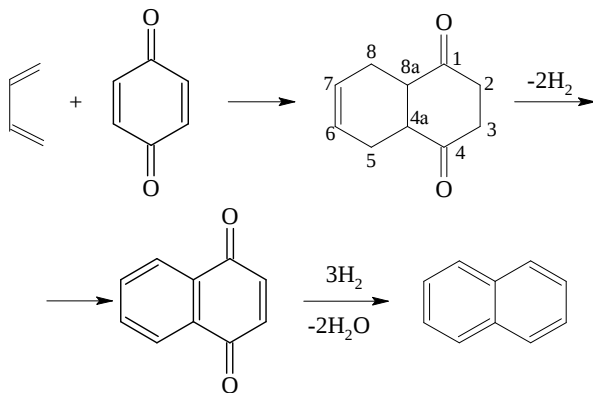
В промышленности нафталин, антрацен, фенантрен выделяют из отдельных фракций перегонки каменноугольной смолы, получаемой при коксовании угля.

2. Синтетические способы получения

а) Нафталин получают пропусканием паров бензола и ацетилена через накалинные трубы:



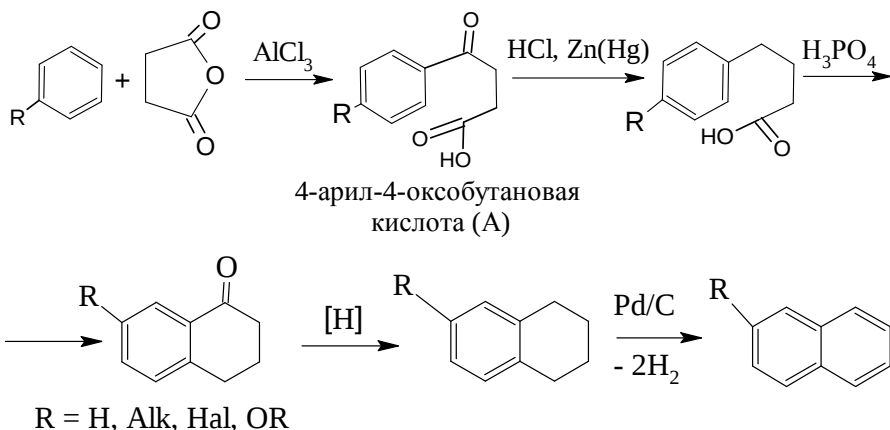
б) Нафталин синтезируют также циклоприсоединением бензохинона-1,4 к дивинилу. Образующийся 4а,5,8,8а-тетрагидро-нафтохинон-1,4 сначала дегидрируют до нафтохинона-1,4, затем последний восстанавливают до нафталина.



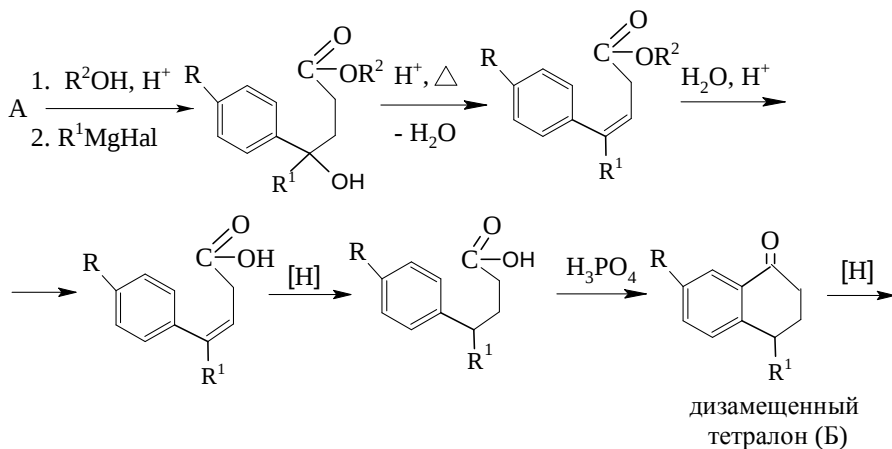
в) Синтез нафталина и его ди- и тризамещенных производных по Хеуорсу.

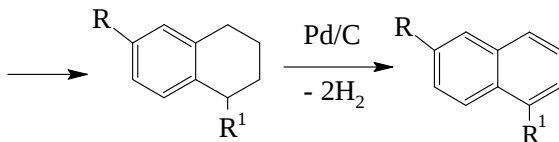
Важное значение для синтеза нафталина и других конденсированных систем имеет внутримолекулярное ацилирование, как одна из важных стадий получения нафталина и его ди- и тризамещенных производных по Хеуорсу.

В случае синтеза нафталина и его 2-замещенных производных первым этапом является ацилирование аренов янтарным ангидридом в 4-арил-4-оксобутановые кислоты (А). Последние сначала восстанавливают, затем внутримолекулярно ацилируют и дегидрируют до нафталинонов, которые затем восстанавливают и дегидрируют:

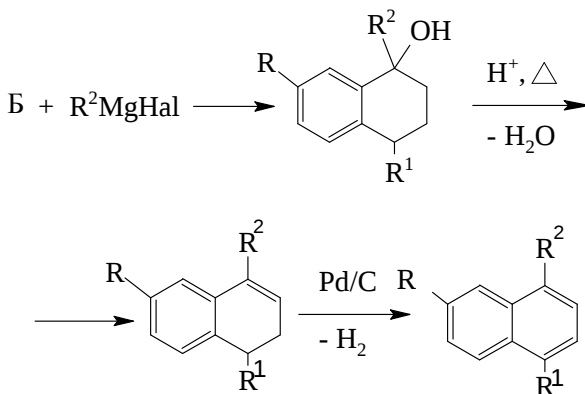


Для трансформации 4-арил-4-оксобутановой кислоты (А) в дизамещенный нафталин последовательно осуществляют следующие реакции: ее этерифицируют, вводят в магнийорганический синтез, спирт дегидратируют, снимают защиту у карбоксила (эфир гидролизуют), двойную связь гидрируют, проводят внутри-молекулярное ацилирование (циклизуют), дизамещенный тетралон (Б) гидрируют и тетрагидронафталин дегидрируют.

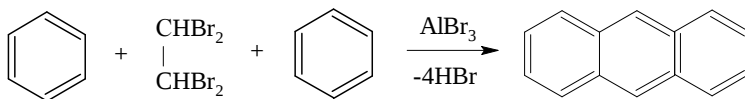




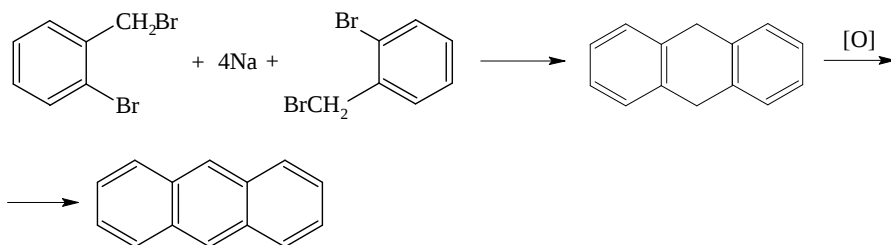
Введением тетралона (Б) в магний-органический синтез, дегидратацией образующегося спирта и дегидрированием дигидронафталина синтезируют тризамещенный нафталин.



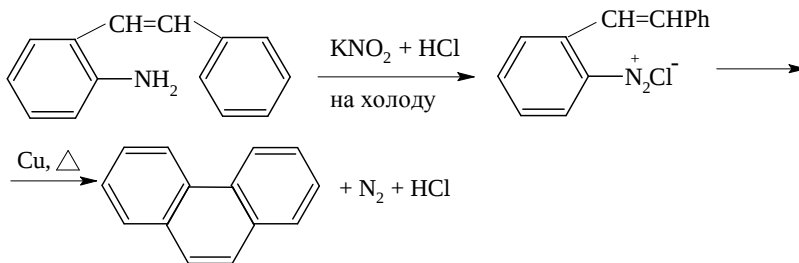
г) антрацен синтезируют взаимодействием бензола с 1,1,2,2-тетрабромэтаном по Фриделю-Крафтсу:



д) антрацен получают также по реакции Фиттига: взаимодействие натрия с 2-(бромометил)бромобензолом приводит к 9,10-дигидроантрацену, который окислением превращают в антрацен:

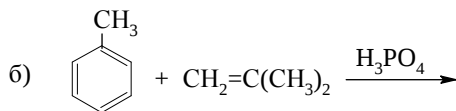
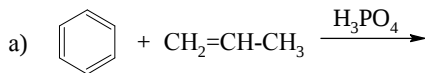


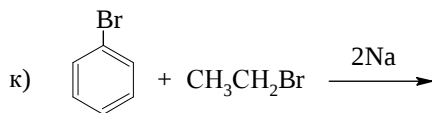
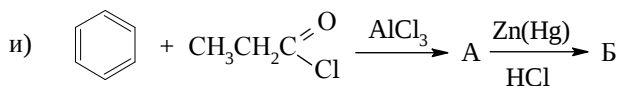
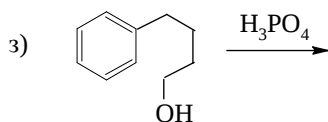
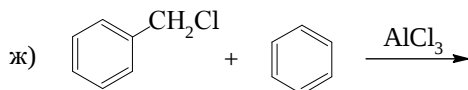
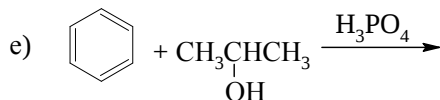
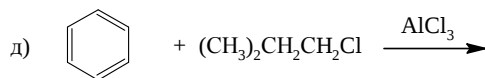
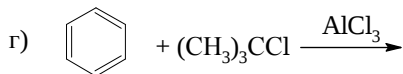
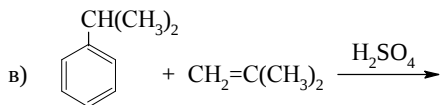
е) для получения фенантрена используется синтез Пшора: *o*-стильбенамин [2-(2-фенилэтенил)бензенамин] диазотируют и образующуюся соль диазония нагревают с медным катализатором.



ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите уравнения следующих реакций. Назовите продукты, которые образуются в этих реакциях.





Задача 2. Какие углеводороды ряда бензола могут образоваться при каталитической дегидроциклизации (ароматизации) ациклических углеводородов: а) гексана; б) гептана; в) октана; г) 2-метилгексана; д) 4-метилгептана; е) 2,5-диметилгексана?

Задача 3. Используя способ Вюрца-Фиттига, напишите схемы реакций получения следующих ароматических углеводородов: а) этилбензола; б) изо-пропилбензола; в) изобутилбензола; г) дифенилметана.

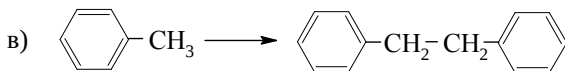
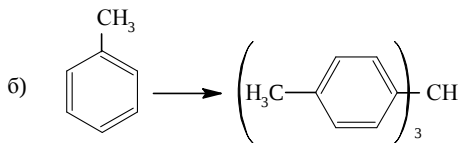
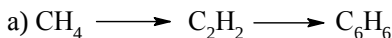
Задача 4. Какими особенностями характеризуется реакция алкилирования ароматических углеводородов по Фриделю-Крафтсу? Каковы границы применения этой реакции? Приведите примеры ароматических соединений различных классов, не вступающих в реакцию Фриделя-Крафтса.

Задача 5. Напишите схему синтеза этилбензола из следующих соединений: а) бензола; б) стирола; в) фенилацетилена; г) 2-фенилэтанола-1; д) 1-фенил-1-хлорэтана; е) ацетофенона, используя дополнительно необходимые алифатические соединения и неорганические реагенты.

Задача 6. Исходя из бензола или толуола и используя дополнительно необходимые алифатические соединения и неорганические реагенты, предложите схемы синтеза приведенных ниже соединений: а) этилбензола (2 метода); б) стирола; в) изопропилбензола; г) 2-фенилпропена; д) 3-фенилпропена; е) 1-фенилпропена; ж) 4-*tert*-бутилтолуола.

Задача 7. Предложите схемы синтеза следующих веществ: а) 2-бromo-2-фенилпропана из ацетилена и пропилена; б) 4-хлоробензойной кислоты из бензола и пропилена; в) 1,2-дифенилэтана из толуола; г) 1,3,5-триметилбензола из ацетилена и иодометана; д) этилбензола из дивинила и этилена; е) дифенил-ацетилена из ацетилена и бензола.

Задача 8. Приведите схемы следующих превращений:



Задача 9. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из этилена, ацетилена и других неорганических реагентов можно получить следующие соединения: а) этилбензол; б) винилбензол; в) фенилацетилен; г) дифенил; д) 4,4-диэтилдифенил.

Задача 10. Приведите схему получения 2,3-дифенилбутана из 1-фенилэтанола-1.

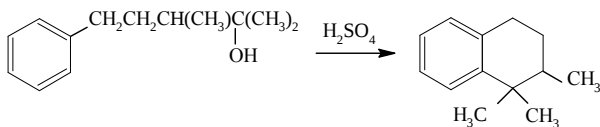
Задача 11. Назовите соединения, образующиеся при алкилировании бензола хлористым аллилом в присутствии AlCl_3 и H_2SO_4 . Какой из продуктов алкилирования можно использовать для синтеза 1,3-дифенилпропана?

Задача 12. Объясните образование *трет.*-пентилбензола в результате реакции бензола в присутствии BF_3 с каждым из следующих спиртов: а) 2-метилбутанолом-1; б) 3-метилбутанолом-2; в) 3-метилбутанолом-1; г) неопентиловым спиртом.

Задача 13. Почему в реакции Фриделя-Крафтса реакционная способность галоидных алкилов с одним и тем же радикалом уменьшается в ряду от фтористого к иодистому алкилу?

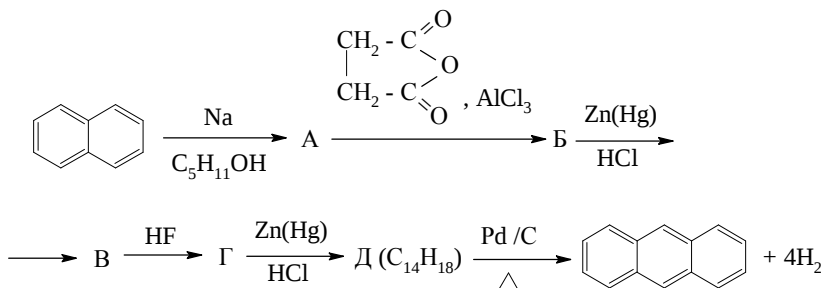
Задача 14. 2-Метилнафталин может быть получен из толуола и янтарного ангидрида. Предложите схему превращений.

Задача 15. Объясните схему превращения:



Задача 16. Используя бензол и необходимые алифатические и неорганические реагенты, напишите все стадии синтеза следующих соединений: а) 1-метилнафталина; б) 2-метилнафталина; в) 1,4-диметилнафталина; г) 1,7-диметилнафталина; д) 1,6-диметилнафталина; е) 1-фенилнафталина.

Задача 17. Напишите структурные формулы для всех промежуточных продуктов в приведенном ниже синтезе антрацена:



Задача 18. Предложите схемы синтеза три(4-толил)метана. Выберите наиболее целесообразный метод.

Задача 19. Напишите схему получения из толуола *цис*- и *транс*-стильбенов (симм. дифенилэтиленов).

Задача 20. Напишите схему получения 1,1,1,2-тетрафенилэтана из толуола, бензола и неорганических реактивов.

2. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ ОДНОЙ ПРИРОДЫ. (ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ)

Функциональные производные углеводородов (различные классы) формально можно вывести замещением атома(ов) водорода в углеводороде на атом(ы) или группу(ы) атомов, отличных от углерода и водорода.

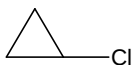
2.1 ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Наиболее простыми производными углеводородов являются галогенопроизводные, в которых один или более атомов водорода в углеводороде заменены на атомы галогена. Число галогенопроизводных очень велико. Это определяется разнообразием самих углеводородов, расположением атомов галогена, количеством и природой атомов галогена.



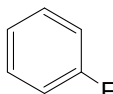
бромэтан

(этилбромид)



хлороциклопропан

(циклопропилхлорид)



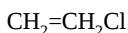
фторобензол

(фенилфторид)



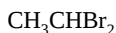
3-иодопропен-1

(аллилиодид)



хлорэтен

(винилхлорид)



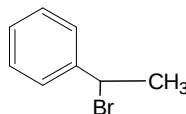
1,1-дибромэтан

(этилиденбромид)



1,2-дихлоропропан

(этиленхлорид)



1-бromo-1-фенилэтан

Галогеноуглеводороды находят широкое применение. Относительная химическая инертность полигалогеноалканов, гидрофобность, низкие температуры кипения, негорючесть делают их

удобными растворителями неполярных и слабополярных веществ – смол, жиров, восков, лаков, каучуков, битумов и др. В качестве растворителей нашли широкое применение метиленхлорид (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3), четыреххлористый углерод (CCl_4), 1,2-дихлорэтан ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), трихлорэтилен (C_2HCl_3), тетрахлорэтилен (C_2Cl_4), хлоробензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$). Фторохлорозамещенные метаны и этаны – хладагенты для холодильных машин и наполнители для аэрозольных упаковок. Их отличительным свойством является термическая и окислительная устойчивость. Это положительное свойство фторохлороуглеводородов является и их отрицательным качеством. Они плохо разлагаются и накапливаются в окружающей среде и являются причиной разрушения озонового слоя в атмосфере Земли.

Ряд непредельных галогеноуглеводородов (винилхлорид, винилиденхлорид, хлоропрен, тетрафторэтилен) – мономеры для получения полимеров. Многие галогеноуглеводороды обладают сильным физиологическим действием, а некоторые обладают сильными пестицидными свойствами. Поскольку галогеноуглеводороды легко вступают в различные реакции, их широко используют как исходные соединения для получения промышленно важных продуктов.

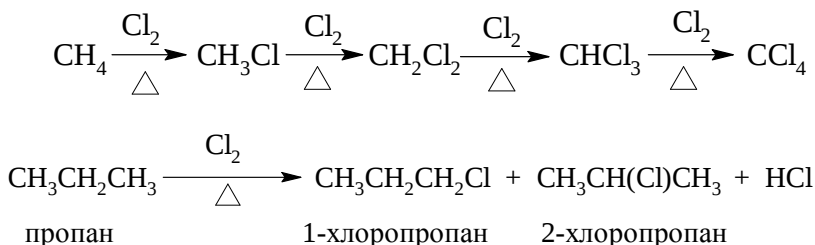
2.1.1 Способы получения галогеноуглеводородов

Природные источники галогеноуглеводородов неизвестны, поэтому все эти соединения получают синтетически. Разнообразие галогенопроизводных обуславливает многочисленность способов их получения, которые зависят от типа углеводорода, природы галогена или галогенирующего агента.

Галогенопроизводные углеводородов получают прямым галогенированием углеводородов, присоединением галогенов или галогеноводородов к алкенам и алкинам, замещением кислородсодержащих или других групп на галоген.

1. Заместительное галогенирование углеводородов

Хлорирование и бромирование алканов и циклоалканов по радикальному механизму являются промышленными способами получения галогеноалканов и галогеноциклоалканов, но они редко используются в лаборатории. Недостатком этого метода является образование смеси различных продуктов. При этом, наряду с изомерными монозамещенными производными в смеси содержатся также ди- и полизамещенные соединения. Тем не менее, эти реакции находят применение в промышленности, поскольку эти смеси можно использовать без разделения или выделить отдельные компоненты фракционной перегонкой.



Прямое иодирование алканов не осуществляется. Причина этого факта заключается в низкой активности атомов иода и значительной эндотермичности реакции, а также эта реакция является обратимой.

Фторирование углеводородов протекает бурно, даже со взрывом и приводит к деструкции молекул. В качестве переносчиков фтора используют фториды металлов (CoF_2 , AgF , MnF_2). Под действием фтора образуются CoF_3 , AgF_2 , MnF_4 , которые фторируют алканы. Поэтому фторирование в промышленности осуществляют, главным образом, для получения перфторированных углеводородов (пер – полностью замещенный).



Галогеноалкены, содержащие атомы хлора или брома в аллильном положении (аллильным называется атом углерода в α -положении по отношению к двойной связи), получают радикальным галогенированием алкенов.

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{HCl}$$
$$\begin{array}{l} \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \dot{\text{Cl}} \\ \dot{\text{Cl}} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \longrightarrow \begin{cases} \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{Cl} \end{cases} \\ \text{Cl}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} + \dot{\text{Cl}} \end{array}$$



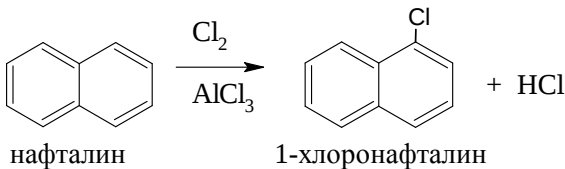
циклогексен N-бромсукцинимид 3-бромциклогексен сукцинимид

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{hv}]{\text{Br}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HBr}$$
CC1=CC=CC=C1.ClCl>>ClCC1=CC=CC=C1.Cl

толуол → бензилхлорид

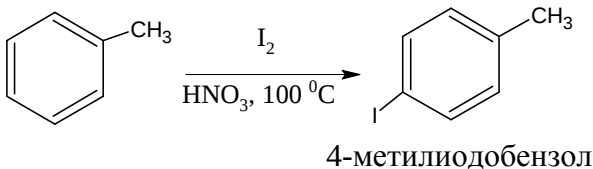
- 85 -

нидов. Эти реакции протекают по схеме электрофильного замещения. Чаще всего катализаторами служат безводные галогениды алюминия, железа, хлориды олова и титана, фторид бора.



Реакция аренов с фтором протекает слишком бурно и уже при комнатной температуре происходит деструкция молекул субстрата.

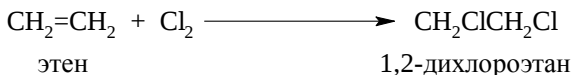
Молекулярный иод является слишком слабым электрофильным агентом. Только очень активные ароматические соединения, такие как ароматические амины или фенолят-ион, реагируют непосредственно с иодом. В качестве более активного иодирующего агента используют хлориды иода – ICl . Наиболее удобным и универсальным методом иодирования ароматических соединений оказывается использование смеси молекулярного иода и окислителей (HIO_4 , HNO_3).



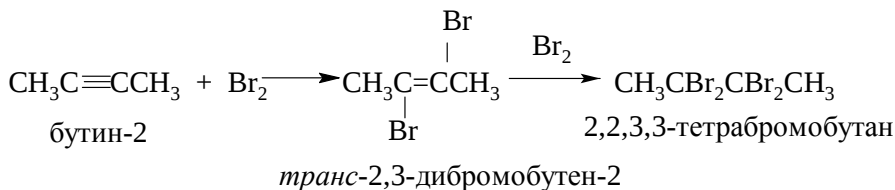
2. Присоединение галогена к ненасыщенным углеводородам

С помощью этих реакций из алкенов синтезируются вицинальные дигалогенопроизводные, а из алкинов – тетрагалогенопроизводные.

Реакции идут нормально с бромом и хлором, в случае фтора происходит разрушение молекулы углеводорода. Иод присоединяется медленно, а образующиеся продукты присоединения неустойчивы.

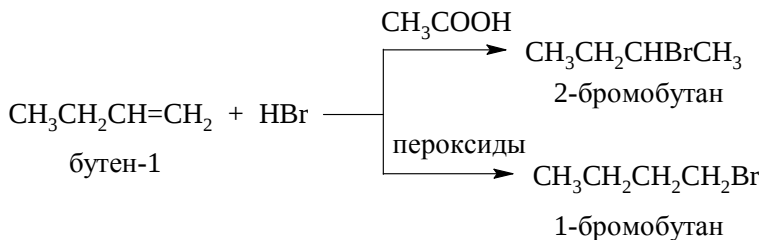
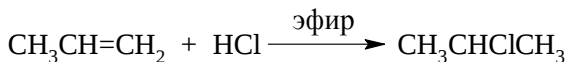


Алкины присоединяют хлор и бром в две стадии. Взаимодействие эквимольных количеств хлора и брома приводит к образованию соответствующих 1,2-дигалогеноэтиленов, которые далее при избытке галогена превращаются в 1,1,2,2-тетрагалогенопроизводные.

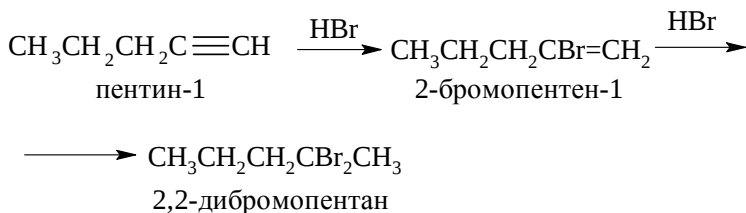


3. Гидрогалогенирование ненасыщенных углеводородов

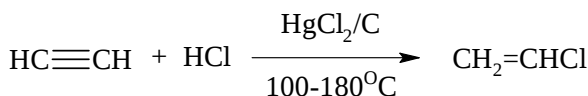
К алкенам присоединяются все галогеноводороды. Присоединение галогеноводородов к простым алкенам в отсутствие пероксидов происходит по электрофильному механизму в соответствии с правилом Марковникова. В присутствии пероксидов присоединение HBr происходит по свободнорадикальному механизму с ориентацией против правила Марковникова. Свободнорадикальное присоединение других галогеноводородов к алкенам не реализуется ввиду того, что не на всех стадиях реакции изменение энтальпии является отрицательным.



При взаимодействии алкинов с галогеноводородами в эквимолярном соотношении образуются винилгалогениды, а при присоединении 2 молей галогеноводорода в соответствии с правилом Марковникова – *гем*-дигалогениды.



Примером важной в практическом плане реакции является присоединение хлороводорода к ацетилену. Таким путем получают винилхлорид, который в больших количествах расходуется для изготовления полимерных материалов.



4. Замена характеристических групп на галоген

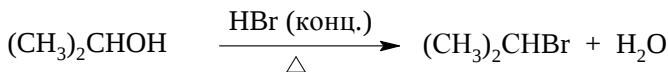
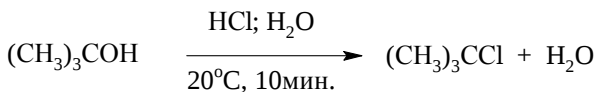
Используя различные галогеносодержащие реагенты, можно замещать галогеном гидроксильную группу в спиртах, атом кислорода в альдегидах и кетонах, диазогруппу в солях диазония и другие функциональные группы.

а) Замена гидроксила на галоген.

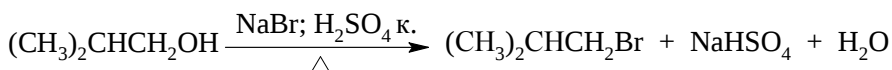
Замещение гидроксильной группы на атом галогена в спиртах происходит под действием галогеноводородов или галогенидов фосфора и серы. Этот метод, имеющий как промышленное, так и лабораторное значение, пригоден для получения хлоро-, бром- и иодоалканов.

Скорость реакции зависит от строения спирта и природы галогеноводорода.

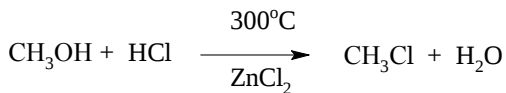
Реакционная способность спиртов падает в ряду **третичные > вторичные > первичные спирты**, а галогеноводородов уменьшается в ряду **HI > HBr > HCl**. Если иодистый водород и бромистый водород легко взаимодействует со всеми спиртами, то хлористый водород легко реагирует только с третичными спиртами. Для взаимодействия с первичными спиртами необходимо использовать катализатор – безводный хлорид цинка.



Вместо концентрированных водных растворов HBr и HI можно использовать бромиды и иодиды калия и концентрированную серную кислоту.



Многотоннажным продуктом, получаемым гидрохлорированием спиртов, является хлористый метил. Его производят из метанола и хлороводорода в газовой фазе при 300 °С в присутствии гетерогенного катализатора ZnCl_2 .

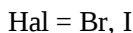
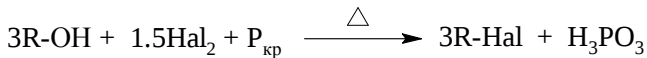


Удобным для синтеза галогеноуглеводородов из спиртов является использование галогенидов фосфора (PCl_5 , PBr_3 , PI_3).

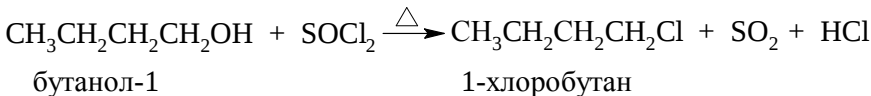


Достоинство этого метода заключается в образовании значительно меньшего количества побочных продуктов.

Трибромид фосфора и трийодид фосфора часто получают непосредственно в реакционной смеси из брома или иода и красного фосфора.

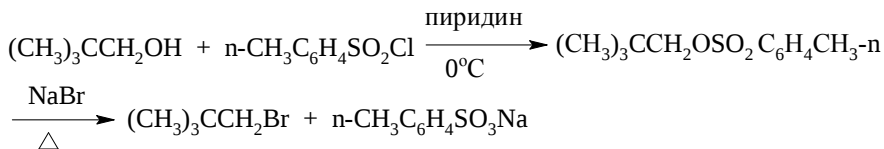


Одним из лучших лабораторных способов превращения спиртов в хлоропроизводные является их взаимодействие с тионилхлоридом (SOCl_2). Образующиеся наряду с продуктом замещения хлороводород и диоксид серы газообразны, что облегчает выделение целевого продукта.



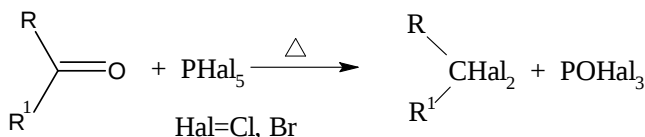
Получение галогеноалканов из спиртов протекает значительно более гладко, если спирты действием *n*-толуолсульфонилхлорида предварительно перевести в сложные эфиры *n*-толуол-

сульфоновой кислоты (тозилаты). Обработка этих эфиров бромидом и иодидами щелочных металлов приводит к алкилгалогенидам.



б) Замена карбонильного кислорода на атомы галогена.

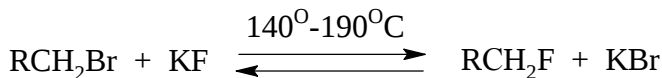
При действии на альдегиды и кетоны галогенидами фосфора (V) образуются *гем*-дигалогенопроизводные.



Однако, эта реакция протекает не всегда достаточно гладко и ее сравнительно редко применяют для препаративных целей.

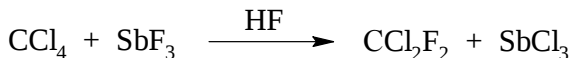
в) Замена галогена на другой галоген.

Реакция обмена одних галогенов на другие имеет препаративное значение как метод получения монофторо- и моноиодо-производных, которые трудно синтезировать иными путями. Наиболее широко применяется замена брома или хлора на иод или фтор. Для замещения атомов хлора или брома на фтор пользуются фторидами серебра, ртути, сурьмы и калия.



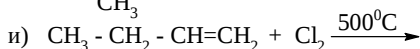
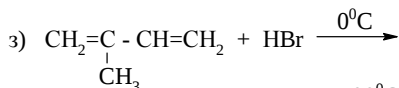
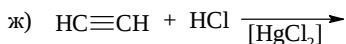
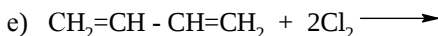
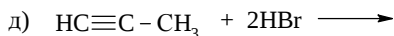
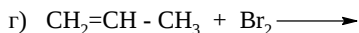
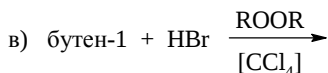
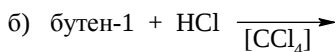
Трифторид сурьмы получил наибольшее применение. Он не способен замещать атом хлора в монохлороалканах и используется только для реакций с хлоропроизводными, имеющими не менее двух атомов галогена при одном углеродном атоме. Фторо-

хлоропроизводные метана и этана, благодаря своей устойчивости и нетоксичности, находят широкое практическое применение в качестве хладагентов.

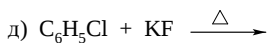
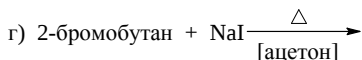
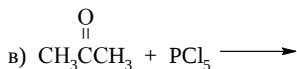
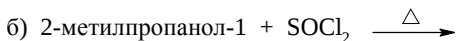


ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите уравнения реакций. Назовите образующиеся продукты по номенклатуре ИЮПАК:



Задача 2. Напишите уравнения реакций и назовите галогенопроизводные углеводородов, которые образуются в результате следующих превращений:



Задача 3. Приведите примеры различных путей синтеза фторо- и иодоалканов. Почему для синтеза фторо- и иодозамещенных углеводов используют специальные методы?

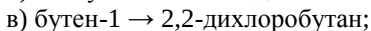
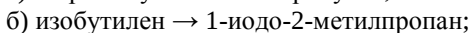
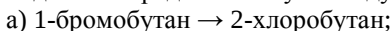
Задача 4. Какие галогенопроизводные образуются при бромировании этилбензола: а) на свету без катализатора; б) в присутствии AlCl_3 ? Какие еще катализаторы можно использовать для введения галогена в ароматическое ядро?

Задача 5. Напишите структурные формулы всех монобромпроизводных этилбензола. Какие из этих соединений можно получить непосредственным бромированием этилбензола? Укажите условия.

Задача 6. Приведите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих соединений: а) 3-хлоронитробензола; б) 4-хлоронитробензола; в) 3-бромобензойной кислоты; г) 4-бромобензойной кислоты; д) фенилхлорометана; е) 2,5-дихлоронитробензола; ж) бром(4-хлорофенил)метана, исходя из бензола или толуола и с использованием необходимых неорганических реагентов.

Задача 7. Исходя из изопропилового спирта, предложите схемы синтеза следующих соединений: а) 2-бромoproпана; б) бромистого аллила; в) 1,2-дибромoproпана; г) 2,2-дихлорoproпана; д) 2-бромoproпена; е) 1-бромoproпена.

Задача 8. Предложите пути следующих переходов:



г) 2-бромпропан $\rightarrow$ 2,3-дибромо-2,3-диметилбутан.

Задача 9. Предложите способы получения приведенных ниже соединений: а) 1,2-дибромо-3-хлорпропана; б) 2,5-дихлорогексана; в) 1,3-дибромпропана из пропилена

Задача 10. Приведите схемы реакций, лежащих в основе промышленных методов получения: а) хлоробензола; б) 2,4-дихлоротолуола; в) 3-нитрохлоробензола; г) хлористого бензила. Укажите возможные побочные продукты.

Задача 11. Исходя из пропанола-1, предложите схемы синтеза следующих соединений: а) бромистого аллила; б) 2,2-дихлорпропана; в) 2-бромпропена.

Задача 12. Из каких соединений следует исходить, чтобы, используя метод аллильного бромирования, получить: а) 1-бromo-4,4-диметилпентен-2; б) 3-бromo-1-(1-метилциклопентил)пропен-1?

Задача 13. Исходя из каких соединений удобнее всего получить следующие вещества: а) 1-бромпропан; б) 2-хлорпропан; в) 2-хлорпропен-1; г) 1,1-дибромоэтан, д) 3-хлорпропен-1; е) фенилхлорометан; ж) 1-иодпропан?

Задача 14. Предложите схему получения 1-бromo-2-(4-бромфенил)этана из этилбензола.

Задача 15. Исходя из толуола, напишите схемы синтеза следующих соединений: а) 4-бromo-1-метилциклогексана; б) 1-бromo-1-метилциклогексана.

Задача 16. Предложите оптимальный путь синтеза *m*-бромотолуола, исходя из толуола.

Задача 17. Напишите схему получения 1,4-дибромобутана из ацетилена и других необходимых реагентов.

Задача 18. Предложите наиболее целесообразный путь синтеза 2-хлор-3-бромпропена-1 из пропилена.

Задача 19. Напишите схему синтеза 3,5-дихлоранилина, исходя из бензола и неорганических реагентов.

Задача 20. Как из винилбензола (стирола) в одну стадию получить 1-иодо-2-хлоро-2-фенилэтан? Напишите уравнение реакции и рассмотрите ее механизм.

2.2. ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Они подразделяются на два основных типа: спирты и фенолы.

2.2.1. Спирты

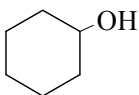
Спиртами называют соединения, которые содержат одну или несколько гидроксильных групп вместо атомов водорода в алканах, алкенах и их циклических аналогах. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на одноатомные, двухатомные, трехатомные и т.д.

Одноатомные спирты.

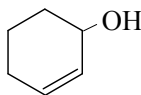
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
этанол

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
пропен-2-ол-1

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
фенилметанол



циклогексанол



циклогексен-2-ол

Двух- и трехатомные спирты.

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
этандиол-1,2
(этиленгликоль)

$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$
пропантриол-1,2,3
(глицерин)

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
бутандиол-1,4
(бутилен-1,4-гликоль)

В природе спирты встречаются в виде сложных эфиров (жиры, воски, эфирные масла) и в свободном состоянии. Так, гексен-3-ол-1 содержится в зеленых листьях и фруктах, эфирных маслах, бензиловый спирт – в жасминном масле.

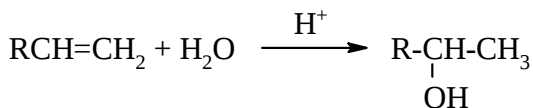
Спирты находят широкое практическое применение. Они производятся в значительных количествах и используются в качестве полупродуктов для синтеза различных органических соединений. Диолы и глицерин применяются в производстве лекарственных препаратов, полимеров (полиэфиры, полиуретаны), взрывчатых веществ, пластификаторов. Спирты используются как растворители, являются главными компонентами антифризов, эмульгаторов, смазок, входят в состав парфюмерных изделий и медицинских препаратов. Глицерин является структурным компонентом животных и растительных жиров, масел.

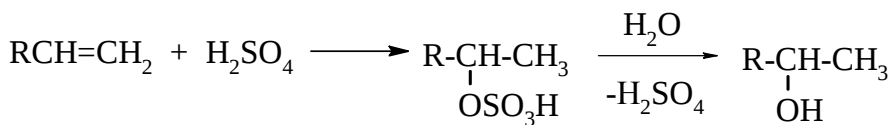
2.2.1.1. Получение одноатомных спиртов

1. Гидратация алкенов

Самым доступным и широко используемым в больших масштабах способом получения спиртов является гидратация алкенов.

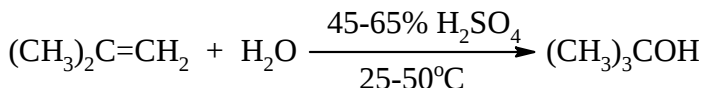
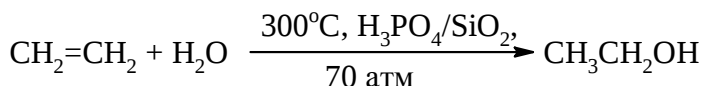
Алкены легко превращаются в спирты в результате либо прямого кислотно-катализируемого присоединения воды, либо присоединения серной кислоты с последующим гидролизом алкилсульфатов.





Этим способом могут быть синтезированы лишь те спирты, которые образуются в соответствии с правилом Марковникова.

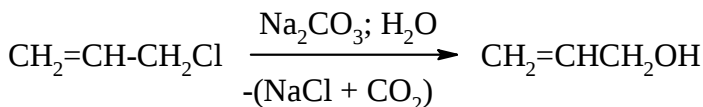
Кислотно-катализируемая гидратация алкенов лежит в основе современного промышленного способа получения этанола из этилена, пропанола-2 из пропилена, а также *трет.*бутилового спирта из изобутилена.



Для получения других спиртов этот метод имеет ограниченную область применения, поскольку гидратация алкенов часто сопровождается изомеризацией углеродного скелета за счет перегруппировок промежуточно образующихся карбокатионов.

2. Гидролиз галогенопроизводных

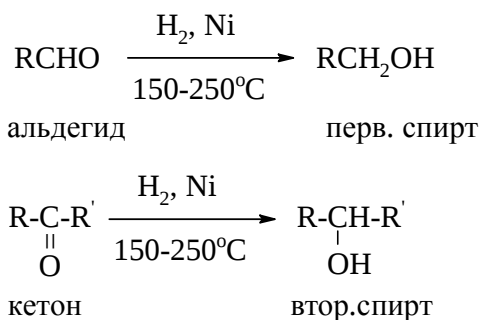
Хлоропроизводные часто используют как промежуточные продукты с целью превращения путем гидролиза в соответствующие спирты и фенолы. В качестве гидролизующих агентов применяют 5-10 %-ный раствор Na_2CO_3 , NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этот метод используют в промышленности для получения аллилового и бензилового спиртов.



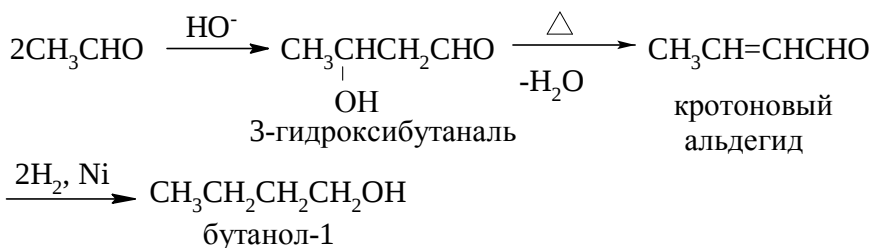
3. Восстановление карбонилсодержащих соединений

Восстановительное образование гидроксильной группы из других кислородсодержащих функциональных групп является одним из наиболее распространенных методов. Чаще всего в качестве исходных соединений используют альдегиды, кетоны и сложные эфиры.

Насыщенные альдегиды и кетоны легко восстанавливаются водородом в присутствии Ni- и Pt-катализаторов в соответствующие первичные и вторичные спирты.



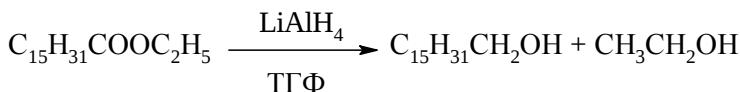
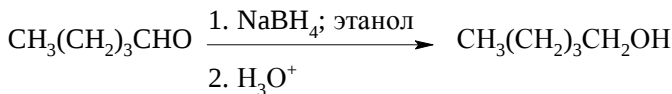
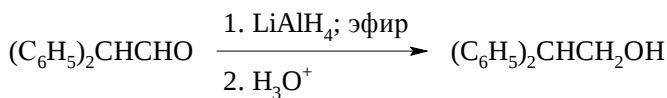
Восстановление насыщенных альдегидов в промышленности применяют для получения пропанола-1, бутанола-1, изобутилового и некоторых высших спиртов. В промышленности применяется также восстановление ненасыщенных альдегидов как завершающий этап при получении некоторых спиртов. Так, известный в промышленности метод синтеза *n*-бутилового спирта из ацетальдегида предусматривает дегидратацию альдоля с последующим восстановлением кротонового альдегида.



Аналогично получают также 2-этилгексанол, который используется для получения диалкилфталата – важнейшего пластификатора поливинилхлорида.

Большие количества первичных спиртов, содержащих четное число атомов углерода, получают каталитическим восстановлением эфиров жирных кислот (жиров).

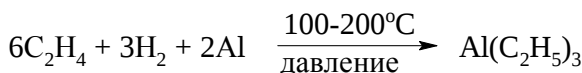
Наиболее распространенным препаративным методом восстановления альдегидов и кетонов является использование в качестве восстановителей комплексных гидридов: боргидрида натрия (тетрагидробората натрия) и литийалюмогидрида (тетрагидроалюмината лития). Оба реагента восстанавливают альдегиды до первичных спиртов, а кетоны до вторичных. Боргидрид натрия является более предпочтительным вследствие его меньшей стоимости и безопасности в обращении. Он может быть использован даже в водном и спиртовом растворах, тогда как алюмогидрид лития реагирует с водой и со спиртами со взрывом. Боргидрид натрия обеспечивает избирательное восстановление карбонильной группы альдегидов и кетонов в присутствии в молекуле дополнительных функциональных групп, которых этот реагент не затрагивает. Алюмогидрид лития гораздо менее селективен, но, благодаря его значительной реакционной способности, им можно восстанавливать также карбоновые кислоты и их сложные эфиры и галогенангидриды до первичных спиртов.



4. Алфол-процесс (окисление парафинов)

Высшие жирные спирты (C_6 - C_{20}), используемые для синтеза моющих средств, получают в виде смеси при полимеризации этилена по видоизмененному способу Циглера-Натта, который называют алфол-процессом.

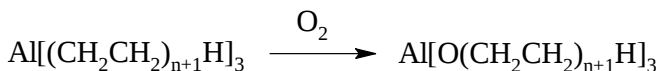
На первой стадии получают триэтилалюминий по реакции:



На следующей стадии проводят направленную теломеризацию (полимеризацию) триэтилалюминия с этиленом:



Получившиеся высшие алюминийалкилы окисляют кислородом воздуха, что приводит к образованию алкоголятов алюминия.

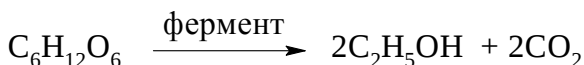


Алкоголяты гидролизуют водным раствором серной кислоты с образованием смеси высших жирных спиртов $\text{C}_6\text{-C}_{20}$.

5. Ферментативный гидролиз и брожение углеводов

Превращение сахаров под действием фермента дрожжей – одна из наиболее древних химических реакций, используемых человеком для синтеза этилового спирта. Сахар (полисахарид) получают из различных источников – это патока из сахарного тростника или крахмал, полученный из различных зерновых культур и картофеля. Полисахарид сначала гидролизуют до моносахаридов, а затем последние подвергаются брожению.

В общем виде процесс выглядит так:

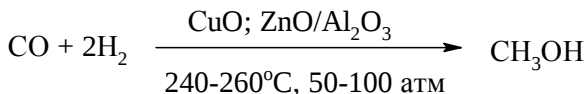


Для получения технического (гидролизного) спирта используют древесину, отходы целлюлозно-бумажного производства. В присутствии концентрированных минеральных кислот, при 120-130 °С, давлении до 15 атм. происходит гидролиз клетчатки. Далее брожением продуктов гидролиза получают технический спирт.

Брожением крахмала с помощью других бактерий (*Clostridium acetobutylicum*) получают смесь бутанола-1 (60 %), ацетона (30 %) и этилового спирта (10 %). Этот процесс был разработан Вейцманом в 1911 г. для получения ацетона, используемого в производстве бездымного пороха.

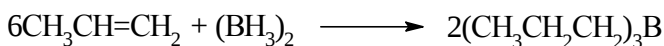
6. Производство метанола на основе синтез-газа

В настоящее время метанол получают, в основном, из синтез-газа и в самых больших объемах среди спиртов.

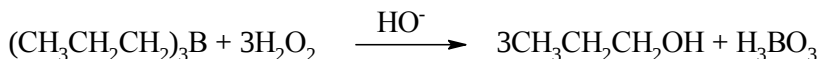


7. Гидроборирование - окисление алкенов

Приведенный выше метод гидратации алкенов по правилу Марковникова дополняется близким и эффективным методом гидроборирования – окисления с обратной региоселективностью. Этот метод используют для синтеза первичных спиртов. Реакция представляет собой электрофильное *син*-присоединение по двойной углерод-углеродной связи. Дибораны – димерные гидриды бора $(\text{BH}_3)_2$ – легко присоединяются к алкенам, при этом образуются триалкилбораны:



Триалкилборан окисляют пероксидом водорода в присутствии щелочи до первичного спирта:

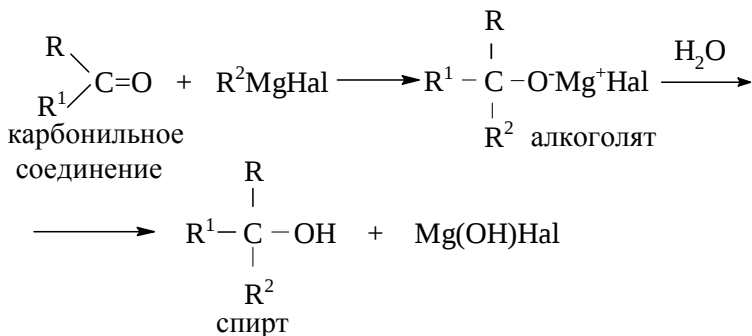


8. Синтез спиртов из карбонилсодержащих соединений с помощью магнийорганических соединений

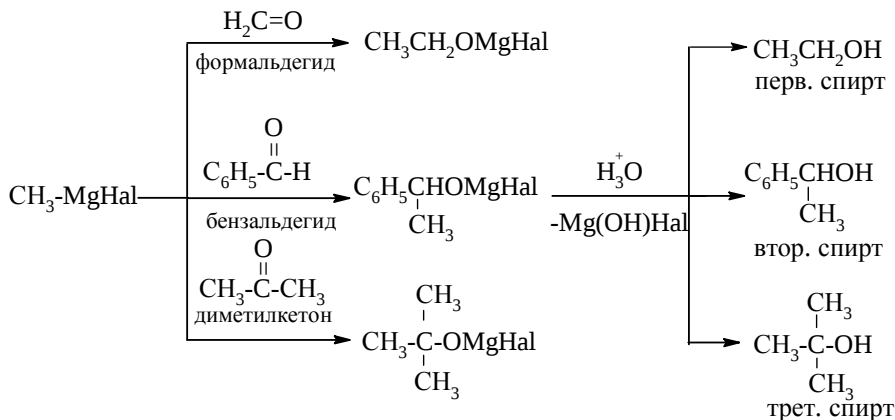
Металлоорганические соединения, в основном магний- (реактив Гриньяра) и литийорганические, при взаимодействии с альдегидами, кетонами, эфирами и галогеноангидридами карбоно-

вых кислот позволяют легко получать первичные, вторичные, третичные спирты с удлинением углеродной цепи. Этот метод является одним из надежных лабораторных способов получения спиртов.

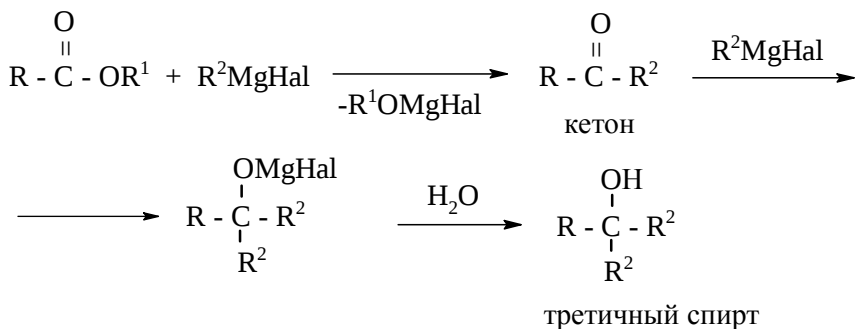
При взаимодействии реактивов Гриньяра и литийорганических соединений с карбонильными производными образуются алкоголяты металлов, которые действием воды или разбавленной кислоты можно превратить в соответствующие спирты.



Этим способом можно получить спирты самого разнообразного строения, причем из формальдегида – первичные, из других альдегидов – вторичные и из кетонов – третичные спирты.

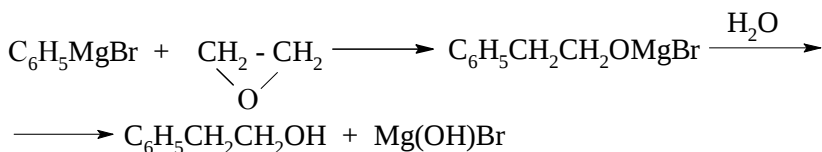


Взаимодействие алкилмагнийгалогенидов с эфирами и галогеноангидридами карбоновых кислот приводит к третичным спиртам. Сложные эфиры муравьиной кислоты в этих условиях образуют вторичные спирты. Реакция идет в две стадии: сначала в результате присоединения-отщепления по карбонильной группе образуется кетон, который далее реагирует со второй молекулой реактива Гриньяра, образуя алколюлят третичного спирта. Последующий гидролиз приводит к спирту:



Так как галогеноангидриды являются более активными, а сложные эфиры менее активными по сравнению с промежуточными кетонами, последние можно выделить в индивидуальном виде.

Для получения первичных спиртов используют также взаимодействие оксирана с реактивом Гриньяра. При этом образуются первичные спирты, у которых углеродная цепь длиннее, чем у исходного галогенопроизводного на два атома углерода:

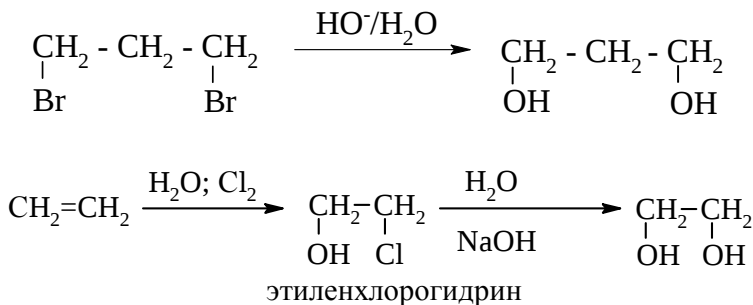


2.2.1.2. Синтез многоатомных спиртов

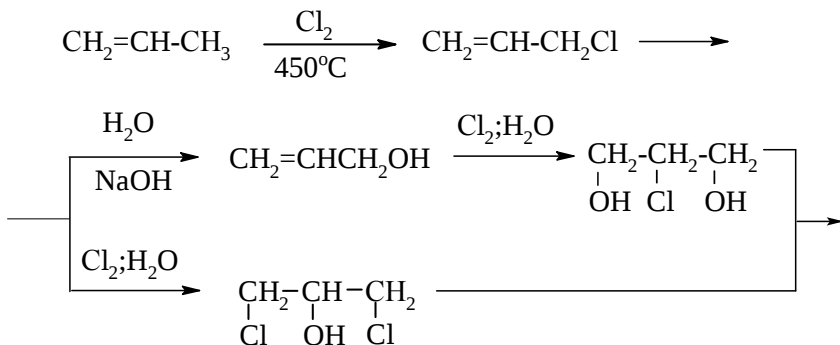
Гликоли (двухатомные спирты) и глицерин (трехатомный спирт) можно получать теми же способами, что и одноатомные спирты. Однако имеется ряд особенностей их методов получения.

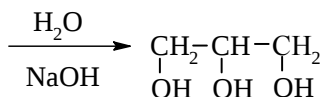
1. Гидролиз галогенопроизводных

Гликоли получают гидролизом дигалогенопроизводных, а также галогеногидринов в щелочной среде:



Аналогичным способом из пропилена получают глицерин:



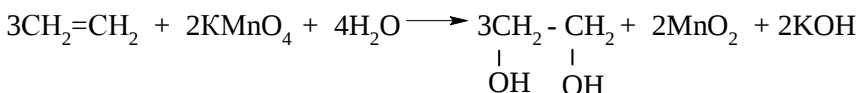


2. Гидроксилирование алкенов

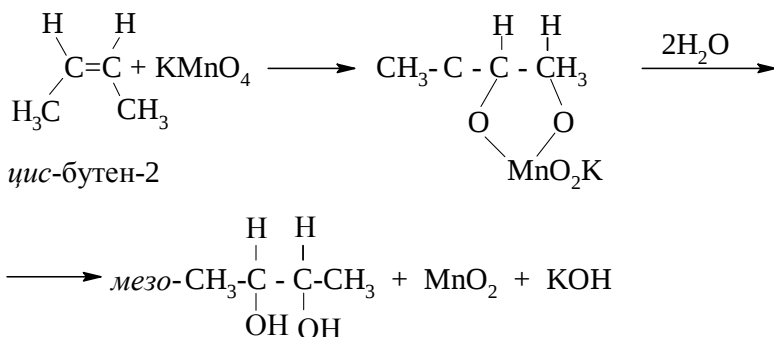
Наиболее известными среди обычных способов получения 1,2-диолов являются реакции, включающие гидроксилирование алкенов. Известен ряд окислительных реагентов, с помощью которых в мягких условиях возможно присоединение двух гидроксильных групп к алкенам.

а) Окисление алкенов перманганатом калия или тетраоксидом осмия.

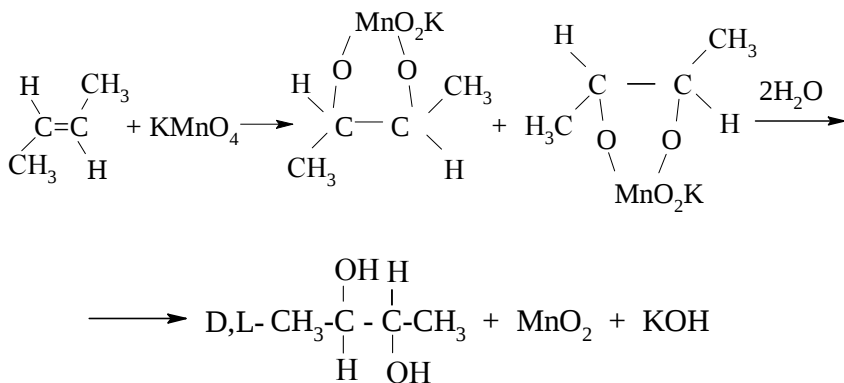
Окисление алкенов перманганатом калия (реакция Вагнера) или тетраоксидом осмия (VIII) (реакция Криге) в нейтральной или щелочной среде приводит к вицинальным диолам. Так, из этилена образуется этиленгликоль.



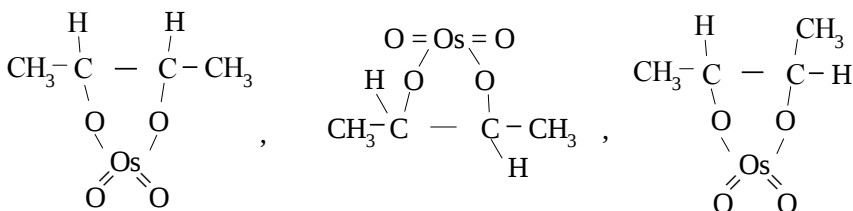
Важно указать, что в продуктах гидроксилирования два гидроксильных группы оказываются присоединенными с одной стороны двойной связи (*син*-присоединение или устаревшее название *цис*-присоединение). Так, в случае *цис*-бутена-2 исключительно образуется *мезо*-форма бутандиола-2,3. Причиной этого является промежуточное образование циклического эфира, гидролиз которого приводит к продукту *син*-гидроксилирования.



Син-гидроксилирование *транс*-бутена-2 завершается образованием рацемата бутандиола-2,3.



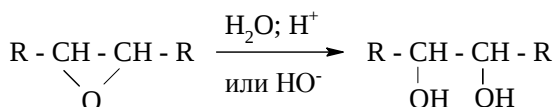
Следует отметить, что в настоящее время реакция Вагнера находит незначительное синтетическое применение. Чаще гидроксилирование алкенов проводят с использованием оксида осмия (VIII). Аналогично перманганату калия, тетраоксид осмия образует промежуточные эфиры:



Обработка их водным раствором NaHSO_3 приводит к *мезо*- и D,L-бутандиолам-2,3, соответственно (*цис*-присоединение).

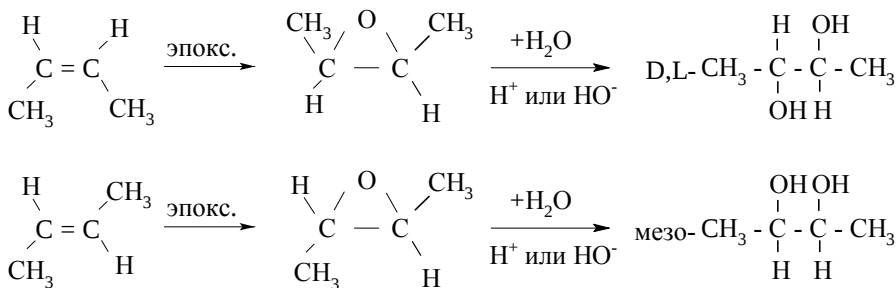
б) Гидратация оксидов алкенов (оксиранов, эпоксидов).

Одним из способов получения вицинальных диолов является взаимодействие оксиранов с водой:



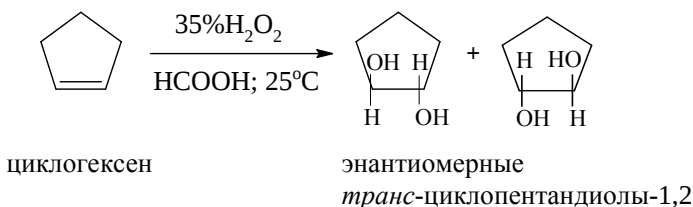
Наиболее важным методом промышленного синтеза этиленгликоля является гидратация оксида этилена в нейтральной среде или при кислотном катализе. В отсутствие катализатора гидролиз оксида этилена требует достаточно жестких условий: 180°C и давления до 20 атм. В водном 0.5 % растворе серной кислоты раскрытие цикла происходит уже при 70°C и обычном давлении. В промышленности реализуются оба варианта.

При эпексидировании алкена и последующем гидролизе образующегося оксирана два гидроксила оказываются присоединенными с разной стороны плоскости двойной связи (*анти*-присоединение). Поэтому из *цис*-бутена-2 образуется D,L-бутандиол-2,3, а из *транс*-бутена-2 – *мезо*-бутандиол-2,3.

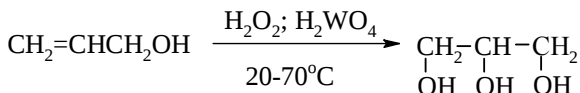


Эпокси́дирование алкенов можно провести пероксидом водорода, перкарбонowymi кислотами (реакция Прилежаева), а этилена – кислородом воздуха в присутствии серебра, нанесенного на оксид алюминия или карбид кремния.

Гидрокси́лирование алкена можно провести также действием 30% пероксида водорода в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 при комнатной температуре. При этом образуются *транс*-вицинальные двухатомные спирты (*анти*-присоединение).

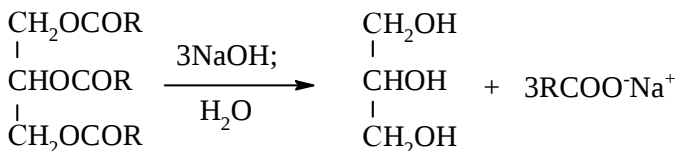


Аналогичный подход используют также для получения синтетического глицерина. В промышленности глицерин получают из пропилена, используя на последней стадии окисление аллилового спирта.



в) *Гидролиз (омыление) жиров.*

Жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. При гидролизе жиров перегретым паром или щелочью (омыление) получают глицерин, высшие карбоновые кислоты или их соли.



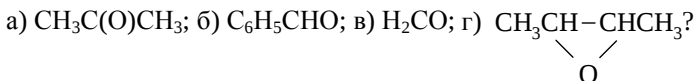
Получаемая в ходе гидролиза калиевая соль идет на изготовление жидкого мыла, а из натриевой соли получают твердые мыла.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Какие спирты можно получить при гидратации следующих алкенов: а) 2-метилпропена; б) 2-метилбутена-1; в) 2,4-диметилпентена-2; г) 1-метилциклогексена?

Задача 2. Из каких галогенопроизводных можно получить следующие спирты: а) изобутиловый спирт; б) 3,3-диметилбутанол-2, в) пропен-2-ол-1; г) пентандиол-2,3.

Задача 3. Какие спирты можно синтезировать, исходя из метилмагний-бромид и следующих реагентов:



Задача 4. Напишите структурные формулы реактивов Гриньяра и альдегидов или кетонов, которые необходимо использовать для получения каждого из изомерных пентильных спиртов.

Задача 5. Как из 3-метилбутена-1 можно получить следующие вещества:
а) 3-метилбутандиол-1,2; б) 3-метилбутандиол-2,3; в) 3-метилбутанол-2?

Задача 6. Какие спирты образуются в реакциях гидроборирования-окисления следующих соединений: а) 3,3-диметилбутена-1; б) изобутилена; в) 1-метилциклопентена; г) 2-метилбутена-2; д) 2-фенилбутена-2; е) 1,2-диметилциклопентена?

Задача 7. Напишите уравнения реакций с указанием реагентов, необходимых для получения бутанола-1 по каждому из следующих методов:

- а) восстановление альдегида с применением LiAlH_4 ;
- б) гидроборирование алкена и последующее окисление продукта;
- в) применение реактива Гриньяра;
- г) гидролиз галогеналкана;
- д) восстановление метилового эфира бутановой кислоты.

Задача 8. Напишите уравнения реакций с указанием реагентов, необходимых для получения 1-фенилэтанола-1 из следующих исходных соединений:

- а) бензальдегида; б) бензилового спирта; в) стирола; г) фенилметилкетона; д) бензола.

Задача 9. Предложите схему получения пентанола-1, применив следующие соединения в качестве исходного: а) пентена-1; б) 1-бромопентана; в) 1-бромобутана.

Задача 10. Какой изомер или изомеры (шесть) гликолей общей формулы $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ можно получить с помощью ниже приведенных методов:

- 1) гидроксилирование алкена;
- 2) восстановление диальдегидов;
- 3) гидролиз дигалогеноалканов;
- 4) бимолекулярное восстановление карбонильных соединений?

Напишите уравнения для каждого способа.

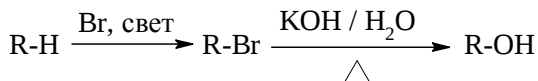
Задача 11. Используя дополнительно только неорганические реагенты, осуществите следующие превращения:

- а) 2-бромпропан $\rightarrow$ аллиловый спирт;
- б) 2-бромобутан $\rightarrow$ бутандиол-2,3;
- в) пропилен $\rightarrow$ пропанол-2;
- г) фенилэтен $\rightarrow$ 1-фенилэтанол-1;
- д) винилбензол $\rightarrow$ 2-фенилэтанол-1.

Задача 12. Приведите схему получения глицерина из пропанола-1 и неорганических реагентов.

Задача 13. Напишите схему превращения *трет*-бутилового спирта в изобутиловый спирт.

Задача 14. Сделайте заключение о пригодности следующей схемы:



для получения следующих спиртов:

- а) пропанола-1 из пропана;
- б) *трет*-бутилового спирта из изобутана;
- в) бензилового спирта из толуола;
- г) 1-фенилэтанола-1 из этилбензола.

Задача 15. Покажите, каким образом 2-метилпропанол-1 может быть превращен в следующие соединения: а) 2-метилпропандиол-1,2; б) 2-метилпропанол-2; в) 2-метилпропантриол-1,2,3.

Задача 16. Предложите схему получения бутанола-2 из ацетилена и необходимых неорганических реагентов.

Задача 17. Приведите схему синтеза 2-метилпентин-3-ола-2 из метилацетилена.

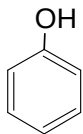
Задача 18. Напишите схему получения 2-метилпентен-4-ола-2 из пропилена и неорганических соединений.

Задача 19. Напишите схему синтеза гексин-1-ола-3 из бутанола-1 и ацетилена.

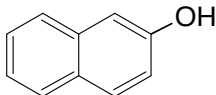
Задача 20. Предложите метод синтеза 2,3-диметилбутанола-2, исходя из пропилена и неорганических реагентов.

2.2.2 Фенолы

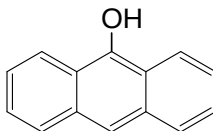
Соединения, у которых гидроксильная группа непосредственно связана с ароматическим кольцом бензола, нафталина, фенантрена, антрацена, называются фенолами (бензенолами), нафтолами (нафталинолами), фенантролами (фенантренолами) и антролами (антраценолами), соответственно.



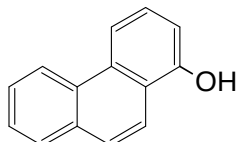
бензенол
(фенол)



нафталинол-2
(нафтол-2)

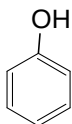


антраценол-9
(антрол-9)



фенантренол-10
(фенантрол-10)

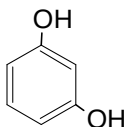
По числу гидроксильных групп фенолы классифицируют как одно-, двух-, трех- и многоатомные фенолы.



1,2-дигидроксибензол,

бензодиол-1,2

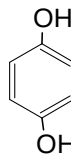
(пирокатехин)



1,3-дигидроксибензол,

бензодиол-1,3

(резорцин)

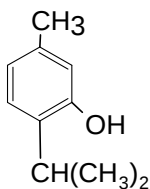


1,4-дигидроксибензол,

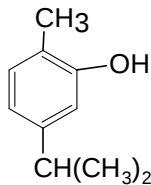
бензодиол-1,4

(гидрохинон)

Одноатомные фенолы, а чаще их производные, широко распространены в природе. Сам фенол найден в моче млекопитающих, иглах сосны, в эфирном масле табачных листьев. Из природных фенолов известны, например, *тимол*, входящий в состав масла душистого чабреца, тимьяна; *карвакрол* – составная часть тминного масла.

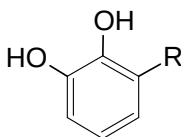


тимол



карвакрол

Значительно более распространены в природе двух- и многоатомные фенолы, которые встречаются в виде различных производных, т.к. в свободном виде легко окисляются. Многоатомные фенолы, в основном, встречаются в растениях. Среди природных производных *пирокатехина* можно отметить: *гваякол* – содержится в буковой смоле; *эвгенол* – душистое масло гвоздики; *изоэвгенол* – содержится в масле мускатного ореха. К производным пирокатехина относится ряд соединений, называемых «урушиолами», которые являются очень активными аллергенами. Урушиолы содержатся, например, в ядовитом плюще и ядовитом дубе.



урушиолы

$R - C_{15}$ (насыщенные и ненасыщенные)

В растениях широко распространены гликозиды фенолов. Пирогаллол в природе встречается обычно в виде гликозидов, самой галловой кислоты или ее производных в танинах.

Фенолы находят широкое применение в качестве промежуточных продуктов в синтезе красителей, полимерных материалов (фенолформальдегидные смолы, полифениленоксиды, поликар-

бонаты), антиоксидантов (алкилфенолы), в качестве дезинфицирующих средств (фенол, крезолы) и лекарственных веществ (аспирин).

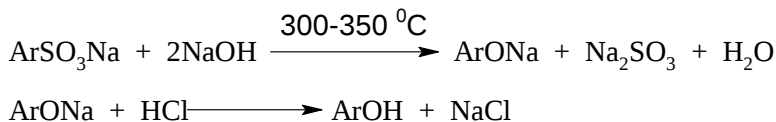
2.2.1. Получение одноатомных фенолов

В промышленности фенолы синтезируют окислением кумола с последующим разложением образующегося гидропероксида кумола, а также замещением хлора или сульфоновой группы в ароматическом кольце на гидроксил.

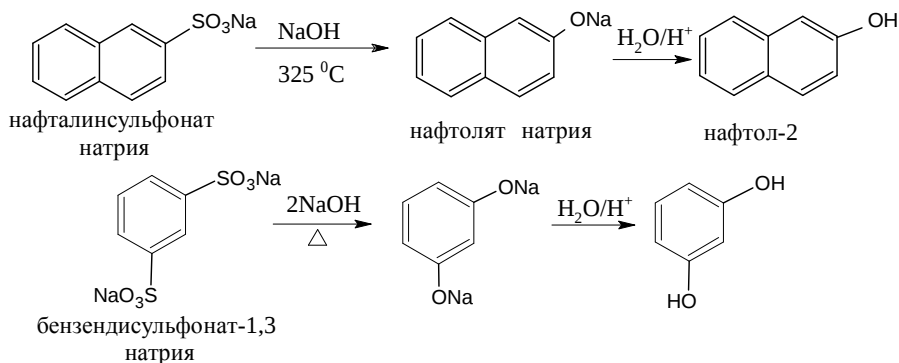
Фенол и некоторые его гомологи в небольшом количестве выделяют из каменноугольной смолы, однако коксохимическое производство не может удовлетворить потребности химической промышленности в феноле. Основными способами получения фенолов являются синтетические способы, основанные на введении гидроксильной группы вместо имеющихся в бензольном кольце заместителей.

1. Замещение сульфоновой группы на гидроксил (щелочное плавление)

Наиболее старый промышленный метод получения фенолов заключается в сплавлении калиевых или натриевых солей ароматических сульфоновых кислот с твердыми щелочами при температуре 300-350 °С.



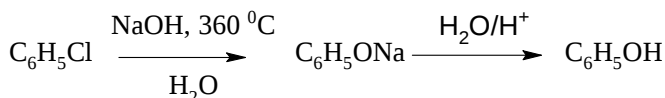
Для получения самого фенола метод щелочного плавления в настоящее время не используется, но он применяется для получения нафтола-2 и многоатомных фенолов, например, резорцина.



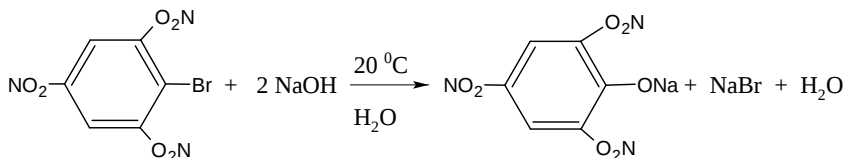
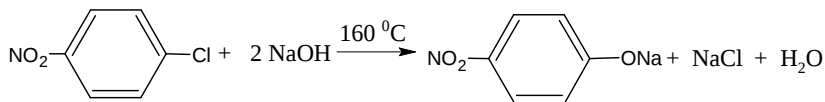
Основным недостатком способа являются жесткие условия процесса и большое количество отходов, загрязняющих окружающую среду.

2. Замещение галогена на гидроксил

В 1928 г фирмой **Dow Chemical** был предложен более простой и доступный метод получения фенолов из арилгалогенидов замещением галогена на гидроксил. В арилгалогенидах, не содержащих активирующие электроноакцепторные заместители, галоген замещается в жестких условиях. Фенол получают при нагревании хлоробензола с 15-20 %-ным водным раствором гидроксида натрия при 350-390 °C и давлении 280-300 атм.

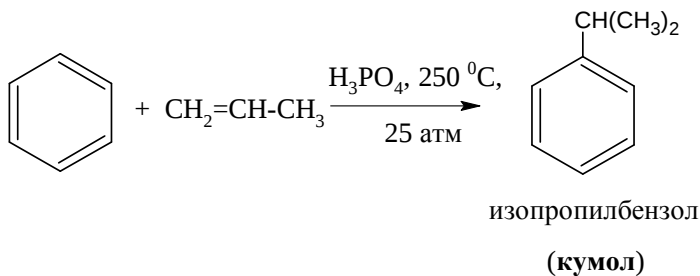


Введение в молекулу арилгалогенида электроноакцепторных заместителей в 2- и 4-положения позволяет осуществлять замещение галогена в более мягких условиях.

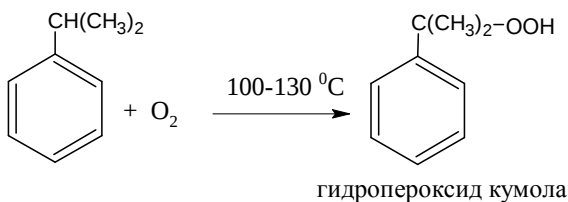


3. Окисление изопропилбензола. Кумольный способ

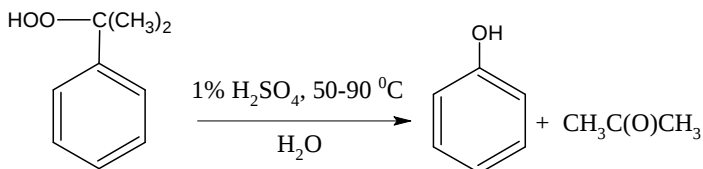
Фенол в настоящее время получают в основном кумольным методом. Этот метод был разработан в нашей стране Р.Ю. Удрисом, Б.Д. Кружаневым, М.С. Немцовым и П.Г. Сергеевым в 1949 г. Исходным соединением является кумол, который получают алкилированием бензола пропиленом. Эта одна из самых замечательных технологий 20 века отличается практически отсутствием отходов, малыми энергозатратами, простым аппаратным оформлением.



Далее кумол окисляют кислородом воздуха до гидропероксида кумола. Реакция имеет радикальный механизм. Поэтому окислению подвергается α-С-Н-связь.

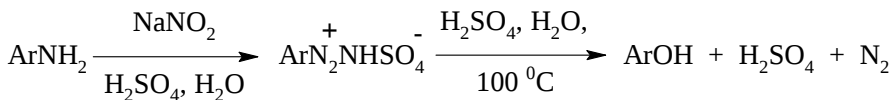


Гидропероксид кумола разлагают до фенола и ацетона под действием разбавленной серной кислоты при 50-90 °С.



4. Замещение диазогруппы на гидроксил

Этот метод является удобным способом получения аренолов в лабораторных условиях и заключается в диазотировании первичного амина с последующим разложением соли диазония в водном растворе серной кислоты.



2.2.2.2 Получение многоатомных фенолов

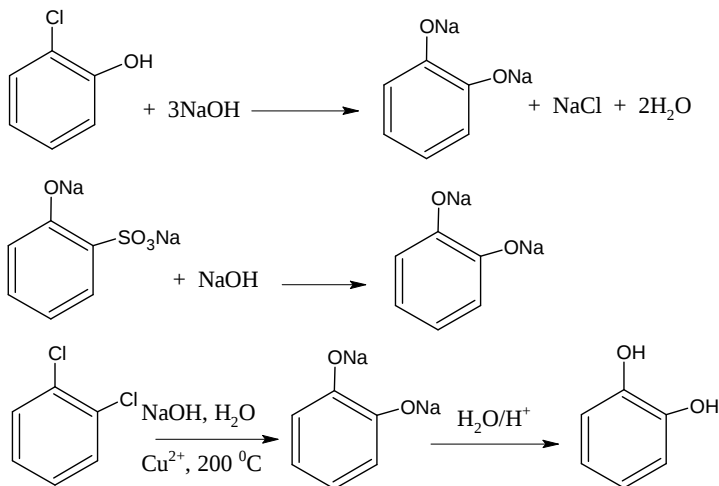
Для получения многоатомных фенолов можно применять обычные методы синтеза фенолов, но в большинстве случаев их

получают в промышленном масштабе довольно специфичными способами.

1. Синтез двухатомных фенолов

Наиболее важными способами получения двухатомных фенолов является сплавление с едкими щелочами солей дисульфоновых кислот, галоидзамещенных и сульфоновых кислот простейших фенолов, а также окисление диалкилбензолов.

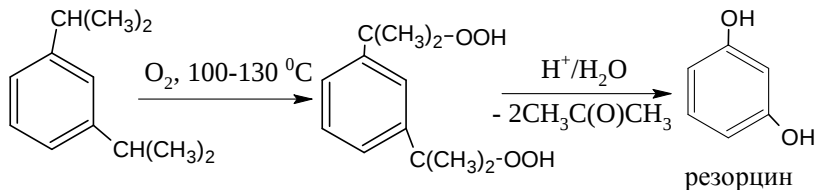
Пирокатехин (бензendiол-1,2) получают щелочным плавлением 2-хлорофенола, соли 2-гидроксibenzenсульфоновой кислоты и гидролизом 1,2-дихлоробензола.



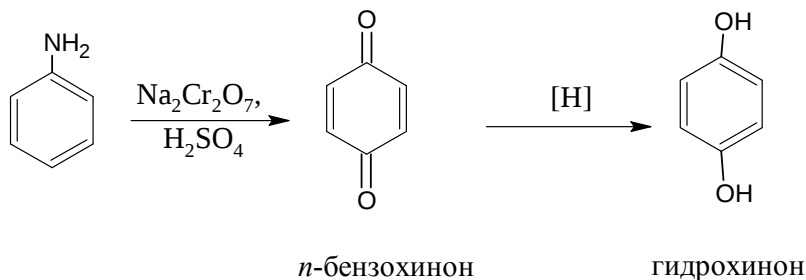
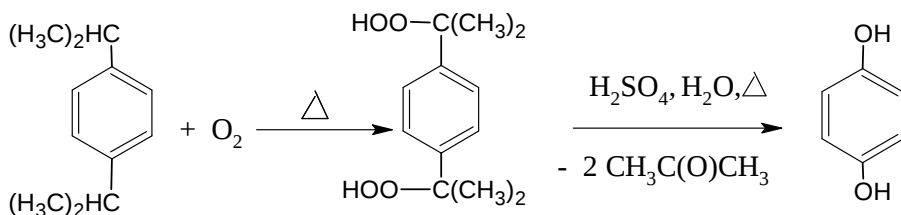
Резорцин (бензendiол-1,3) синтезируют щелочным плавлением бензendisульфоновой-1,3 кислоты, окислением 1,3-диизопропилбензола, а также гидролизом 3-галогенофенолов или 1,3-дигалогенобензолов.

Кумольный метод можно использовать и в случае диизопропилбензолов. Так, в результате окисления 1,3-диизопропил-

бензола образуется его дигидропероксид. При разложении последнего получается резорцин.

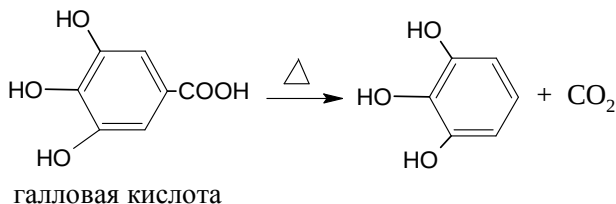


Гидрохинон (бензенидиол-1,4) получают окислением 1,4-диизопропилбензола кислородом воздуха с последующим кислотным гидролизом дигидропероксида до гидрохинона и ацетона, а также окислением анилина до бензохинона и восстановлением последнего в гидрохинон.

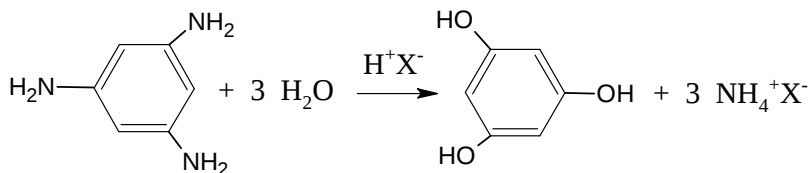


2. Синтез трехатомных фенолов

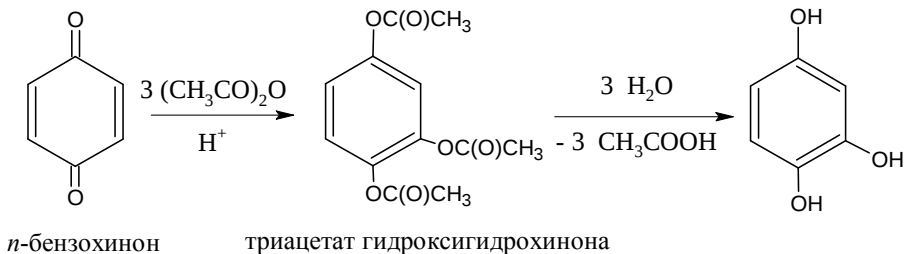
Пирогаллол (бензентриол-1,2,3) получают пиролизом (декарбоксилированием) галловой кислоты, выделяемой из продуктов гидролиза дубильных веществ типа танина. Танины (от франц. *tanner* – дубить кожу) являются сложными эфирами глюкозы и галловой кислоты, содержащихся в коре дуба и чернильных орешках.



Флороглюцин (бензентриол-1,3,5) в виде его производных очень распространен в растительном мире. В форме глюкозида флорицина содержится в коре яблонь и слив. Обычно флороглюцин получают гидролизом симметричного бензентриамина-1,3,5, который, в свою очередь, синтезируют восстановлением тринитробензола.

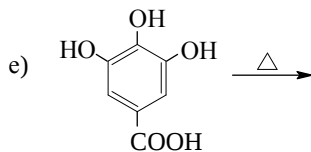
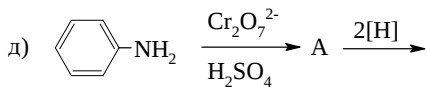
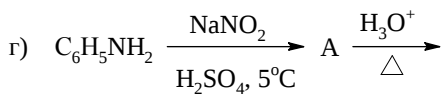
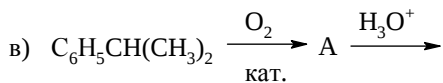
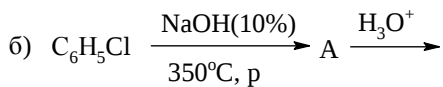
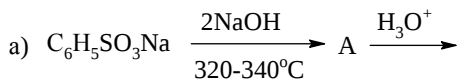


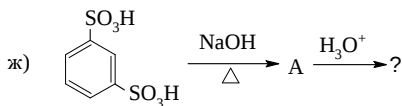
Гидроксигидрохинон (бензентриол-1,2,4) препаративно получают О,С-ацетилированием *p*-бензохинона с последующим гидролизом образующегося триацетата.



ЗАДАЧИ

Задача 1. Какие продукты образуются в результате следующих реакций:





Задача 2. Напишите уравнения реакций с указанием реагентов, необходимых для получения фенола из следующих соединений: а) бензенсульфоновой кислоты; б) хлорбензола; в) изопропилбензола; г) анилина. Какие из этих методов используются для промышленного получения фенола? В чем преимущество кумольного метода перед другими?

Задача 3. Укажите все стадии возможного промышленного синтеза следующих веществ: а) пирокатехина из гвайякола (*орто*-CH₃OC₆H₄OH); б) пирокатехина из фенола; в) резорцина из бензола; г) пикриновой кислоты из хлорбензола.

Задача 4. Напишите схемы синтеза из нафталина и других неорганических реагентов: а) нафтола-2; б) нафтола-1.

Задача 5. 1,3,5-Тригидроксibenзол (бензентриол-1,3,5) получают в промышленности из 2,4,6-триаминобензойной кислоты, при продолжительном кипячении которой в нейтральном растворе происходит одновременно деаминирование и декарбоксилирование. Составьте схему получения выше указанной кислоты из толуола и превращения ее в бензентриол-1,3,5.

Задача 6. Как можно синтезировать 4-(гидроксиметил)фенол из бензола?

Задача 7. Приведите схемы получения из бензола всех изомерных нитрофенолов. Покажите, почему 3-нитрофенол нецелесообразно получать щелочным плавлением натриевой соли 3-нитробензенсульфоновой кислоты?

Задача 8. Приведите 2 метода синтеза 2,4-динитрофенола из бензола.

Задача 9. Предложите схему синтеза 1,3-дигидрокси-4-метилбензола (4-метилбензендиола-1,3) из толуола и других неорганических реагентов.

Задача 10. Исходя из бензола и других необходимых неорганических реагентов, приведите схемы синтеза следующих соединений: а) 2-амино-4-хлорофенола; б) 2-нитро-4-хлорофенола; в) 2-амино-4-нитрофенола.

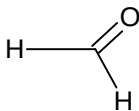
Задача 11. Используя необходимые неорганические реагенты, предложите пути превращения бензола в нижеприведенные соединения: а) 3-бromo-4-метилфенол; б) 2-бromo-4-метилфенол; в) 2-бromo-5-метилфенол; г) 5-бromo-2-метилфенол.

Задача 12. Реакция щелочного плавления бензендисульфоновой-1,3 кислоты протекает в две стадии: сначала образуется 3-гидроксibenzen-сульфовая кислота, которая во второй стадии превращается в резорцин. Напишите соответствующие уравнения реакций. Какая стадия протекает в более мягких условиях? Почему при щелочном плавлении симметричной бензентрисульфоновой кислоты получается 3,5-дигидроксibenzenсульфовая кислота, а не 1,3,5-тригидроксibenзол (бензентриол-1,3,5)?

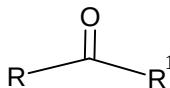
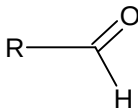
Задача 13. Приведите схему синтеза 3,5-дихлорофенола из анилина и неорганических реагентов.

2.3 АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу $C=O$. Соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя углеводородными радикалами, называются кетонами. Соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя атомами водорода или одним атомом водорода и одним радикалом, называются альдегидами.



альдегид



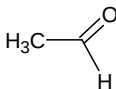
кетон

В зависимости от строения углеводородных радикалов бывают алифатические, алициклические, ароматические и гетероциклические альдегиды и кетоны.

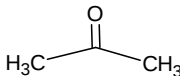
Алифатические



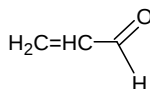
метаналь
(формальдегид)



этаналь
(ацетальдегид)

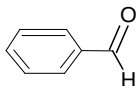


пропанон
(ацетон)

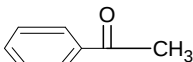


пропеналь
(акролеин)

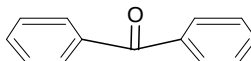
Ароматические



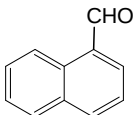
бензенкарбальдегид
(бензальдегид)



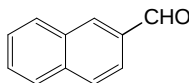
фенилэтанон
(ацетофенон)



дифенилметанон
(бензофенон)

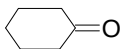


нафталинкарбальдегид-1
(α -нафталальдегид)

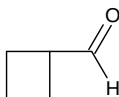


нафталинкарбальдегид-2
(β -нафталальдегид)

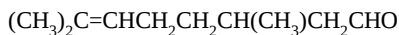
Алициклические



циклогексанон

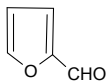


циклобутанкарбальдегид

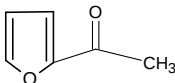


3,7-диметил октен-6-аль
(цитронеллаль а)

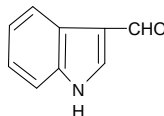
Гетероциклические



фуранкарбальдегид-2,
оксолкарбальдегид-2
(фурфурол)



фурил-2-этанон
(2-ацетилфуран)



бенз[b]азолкарбальдегид-3
(индолкарбальдегид-3)

Карбонильные соединения широко применяют как полупродукты основного и тонкого органического синтеза. Альдегиды и кетоны, благодаря своей высокой реакционной способности, позволяют осуществить на их основе самые разнообразные синтезы. Недаром альдегиды и кетоны часто называют «становым хребтом органической химии».

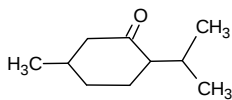
Формальдегид, мировое производство которого превышает 5 млн. тонн в год, применяют, в первую очередь, для получения поликонденсационных высокомолекулярных материалов, синтеза лекарственных веществ (анальгин и амидопирин) и красителей, а также для дубления кож, как дезинфицирующее, антисептическое и дезодорирующее средство.

Уксусный альдегид используют в производстве уксусной кислоты, уксусного ангидрида, хлораля (CCl_3CHO).

Ацетон находит широкое применение как растворитель лаков и красок, а также служит полупродуктом в органических синтезах (бисфенол А, метилметакрилат и др.).

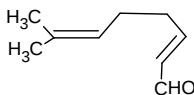
Циклогексанон применяют в производстве адипиновой кислоты, в качестве полупродукта в производстве ϵ -капролактама.

Альдегиды и кетоны достаточно широко представлены в растительном мире и являются сильно душистыми веществами. Они присутствуют в эфирных маслах, а также в железах внутренней секреции. Природные альдегиды и кетоны растительного происхождения обычно генетически относятся к изопреноидам. Вот некоторые представители природных душистых веществ:



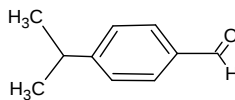
D-ментон

(в перечном масле)



цитраль

(в лимонном, эвкалиптовом и имбирном маслах)



куминовый альдегид

(в масле римской ромашки)

2.3.1 Методы получения

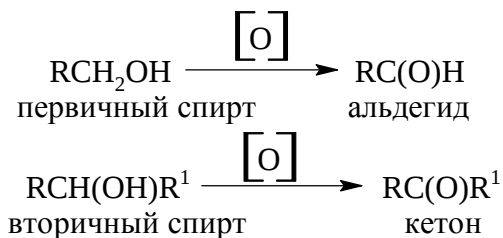
Методы получения альдегидов и кетонов более многочисленны и разнообразны, чем методы получения любого другого класса соединений.

Альдегиды и кетоны получают, проводя окисление различных органических соединений, гидролиз *gem*-дигалогеноалканов, гидратацию алкинов, гидроформилирование алкенов, восстановление карбоновых кислот и их функциональных производных и др.

1. Методы получения, основанные на реакции окисления

а) Окисление и дегидрирование спиртов.

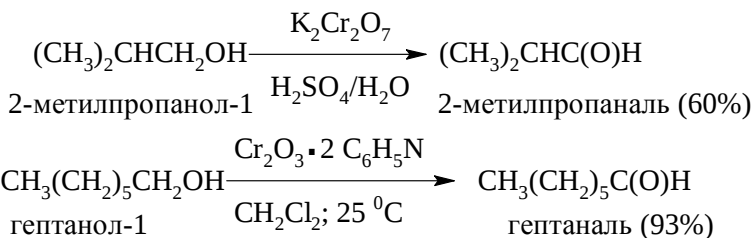
При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а вторичные спирты дают кетоны.



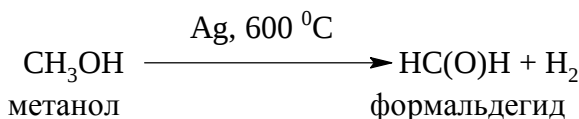
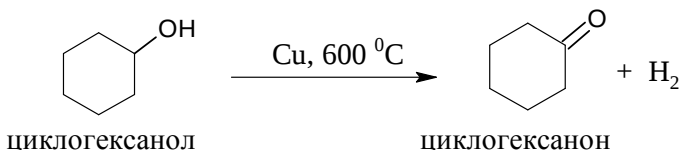
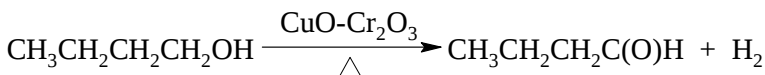
Третичные спирты в обычных условиях не окисляются, а в жестких условиях их окисление сопровождается деструкцией углеродного скелета. Для окисления спиртов применяют соединения марганца (IV), марганца (VI) и, особенно часто, хрома (VI): $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{CrO}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Сложной проблемой при окислении первичных спиртов до альдегидов является предотвращение дальнейшего окисления альдегидов до карбоновых кислот. С этой целью либо удаляют более летучий альдегид из реакционной смеси, либо используют более слабые окислители. В качестве последних используют

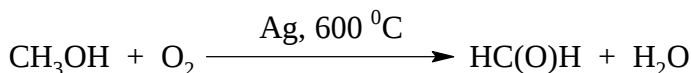
комплекс CrO_3 с двумя молекулами пиридина и хлоротриоксохромат пиридиния $\text{CrO}_3\text{Cl}^- \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ в хлористом метиле.



Для получения альдегидов и кетонов из первичных и вторичных спиртов вместо окисления можно использовать каталитическое дегидрирование. В качестве катализатора дегидрирования используют медь, серебро, хромат меди. Этим методом в промышленности получают формальдегид из метанола, бутаналь - из бутилового спирта, циклогексанон – из циклогексанола.



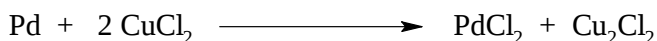
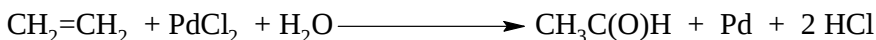
Формальдегид в промышленности получают также окислением метанола.



Поскольку дегидрирование метанола эндотермично, а окисление сопровождается выделением тепла, то обычно объединяют эти два процесса.

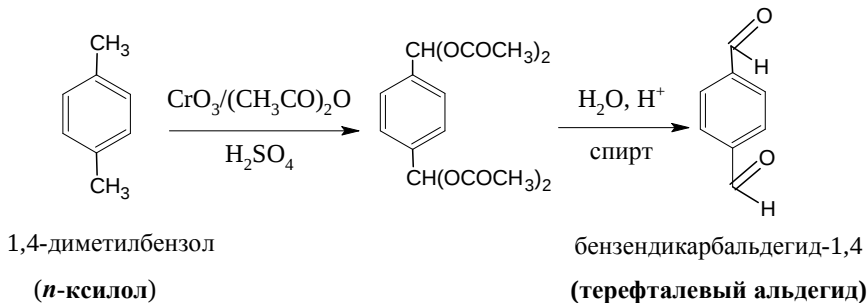
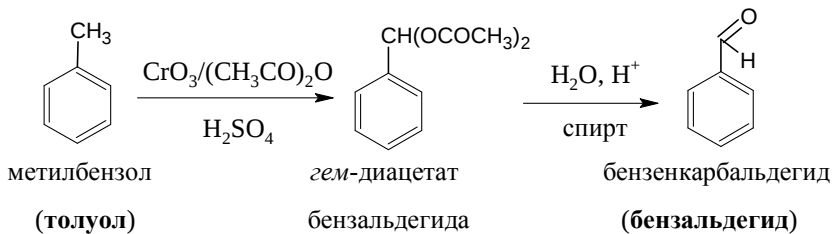
б) Окисление алкенов, катализируемое дихлоридом палладия.

Основным современным промышленным методом получения уксусного альдегида является каталитическое окисление этилена. Этилен окисляют в водном растворе, содержащем хлориды палладия (II) и меди (II) (Вакер-процесс). Катализатором выступает PdCl_2 , который восстанавливается в каталитически неактивный элементный палладий. Последний реокисляется с помощью хлорида меди (II). Образовавшийся хлорид меди (I), в свою очередь, окисляется кислородом в присутствии HCl в хлорид меди (II).



в) Окисление метиларенов.

Под действием смеси оксида хрома и уксусного ангидрида метильные группы ароматических соединений окисляются в альдегидные. Дальнейшему окислению в кислоту препятствует образование геминального диацетата, который в этих условиях устойчив к действию окислителей. Катализируемый кислотный гидролиз в водном спирте приводит к ароматическому альдегиду.

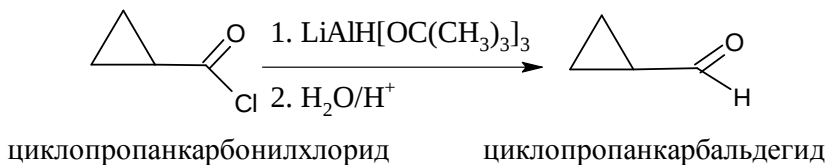


2. Восстановление функциональных производных карбоновых кислот

Альдегиды можно получать восстановлением функциональных производных карбоновых кислот. Главным образом, используют хлорангидриды, амиды, нитрилы и сложные эфиры.

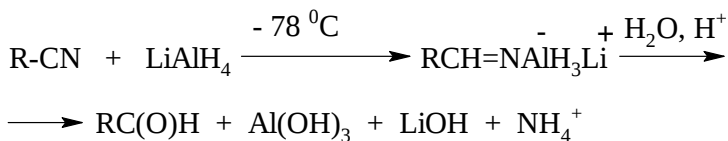
а) Восстановление хлорангидридов кислот.

Одним из лучших методов получения как алифатических, так и ароматических альдегидов является восстановление хлорангидридов кислот три-*трет*.бутоксисиланом при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Специфический более слабый восстановитель и низкая температура исключают дальнейшее восстановление альдегида до спирта.

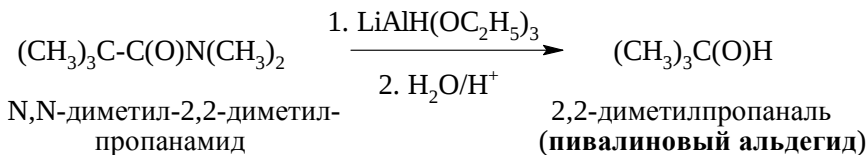


б) Восстановление нитрилов.

Нитрилы можно восстанавливать в альдегиды с хорошими выходами. Восстановление осуществляют добавлением к нитрилу раствора 1 экв. алюмогидрида лития и последующим разложением реакционной смеси разбавленной кислотой. Порядок добавления реагентов играет большую роль. При обратном порядке смешения реагентов – добавлении нитрила к раствору LiAlH_4 , основным продуктом реакции оказывается первичный амин.

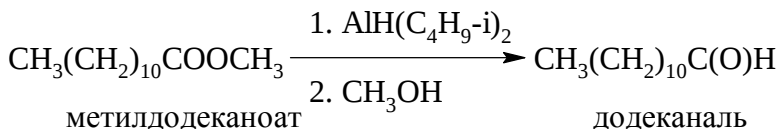


Более универсальными и селективными реагентами для восстановления нитрилов до альдегидов являются диизобутилоалюмогидрид $[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}]$ и триэтоксисиломогидрид лития $[\text{LiAlH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$.



в) Восстановление амидов.

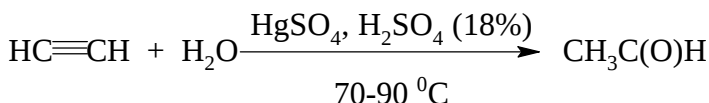
N,N-диалкилами́ды в строго контролируемых условиях могут быть восстановлены до альдегидов. Для этой цели более удобны $\text{LiAlH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-i})_2$



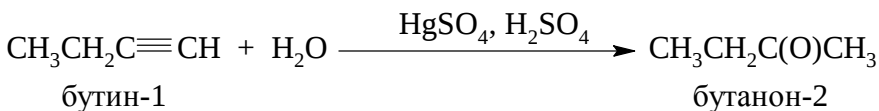
3. Методы получения, основанные на реакции присоединения

а) Гидратация алкинов.

При гидратации алкинов в присутствии солей ртути (II) и сильных кислот получаются карбонильные соединения. Реакция открыта русским химиком М.Г. Кучеровым (1881 г) и была исторически первым синтетическим методом получения уксусного альдегида.



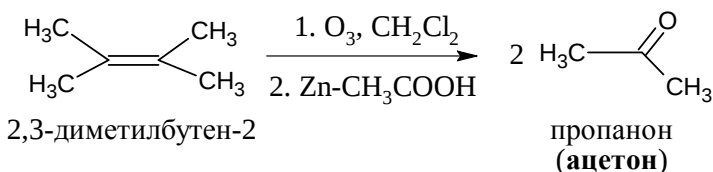
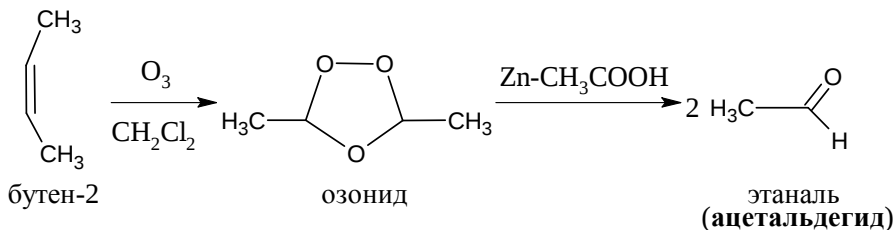
Гомологи ацетилена в реакции Кучерова образуют кетоны, т.е. присоединение идет по правилу Марковникова.



б) Озонолиз алкенов.

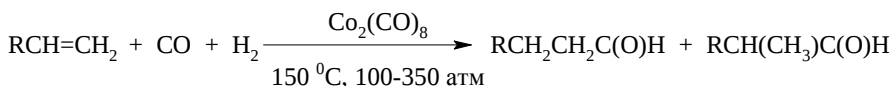
Озонирование алкенов (присоединение озона к алкенам) с последующим восстановительным расщеплением озонидов являет-

ся препаративным методом получения альдегидов и кетонов, а также является основным методом определения строения исходного углеводорода.



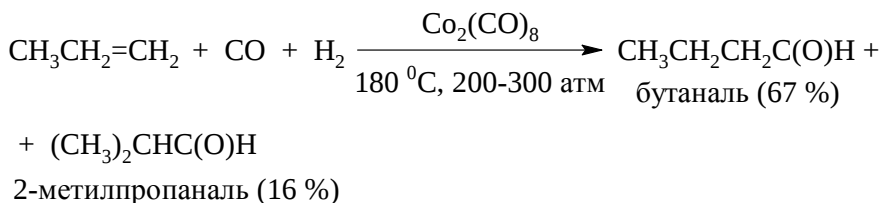
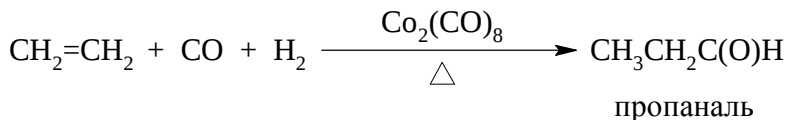
в) Гидроформилирование алкенов (оксосинтез).

Важным способом синтеза карбонилсодержащих соединений – альдегидов, карбоновых кислот и их производных является взаимодействие монооксида углерода и сореагента с алкенами или алкинами в присутствии карбониллов кобальта и никеля или других гомогенных металлокомплексных катализаторов. Когда сореагентом является водород, реакция называется *гидроформилированием* алкенов и других ненасыщенных углеводородов, т.к. формально к одному из атомов углерода ненасыщенной связи присоединяется водород (гидро), а к другому – альдегидная группа (формил). Этот метод используется исключительно в промышленности.



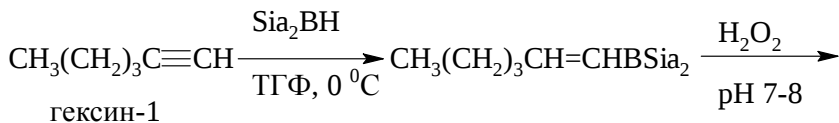
Неразветвленный альдегид образуется в преобладающем количестве, особенно при использовании катализаторов, модифицированных третичными фосфинами, или гомогенных комплексов Pt (II) и Zr (II).

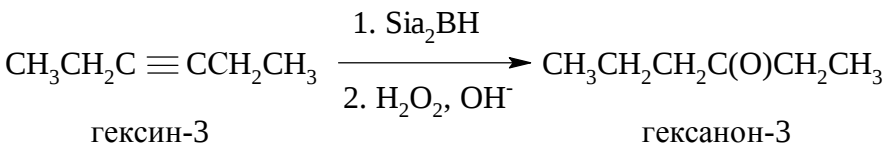
Наиболее важное применение реакции гидроформилирования заключается в получении бутаналь (3 млн. т в год), пропаналь и альдегидов C₈-H₁₅, используемых для получения высших спиртов.



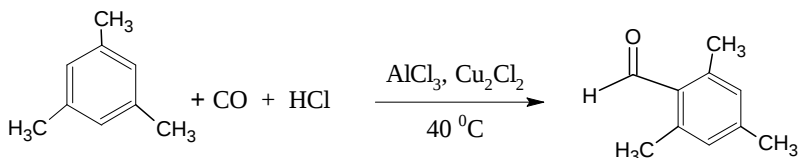
г) *Гидроборирование алкинов с последующим окислением продукта присоединения.*

Двухстадийный процесс гидроборирования алкинов (присоединение борана к алкинам) с последующим окислением щелочным раствором пероксида водорода приводит к образованию альдегидов и кетонов. Алкины, содержащие концевую тройную связь, дают альдегиды, а нетерминальные алкины – кетоны.





Коху. Оно осуществляется под действием сухого оксида углерода (II) и хлористого водорода в присутствии типичного катализатора Фриделя-Крафтса – хлорида алюминия, прамотированного хлоридом меди (I).



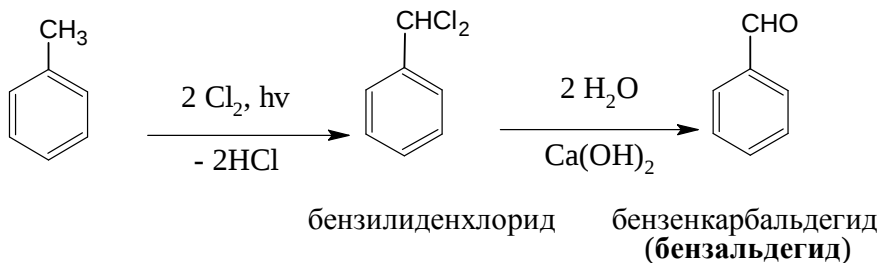
1,3,5-триметилбензол
(мезителен)

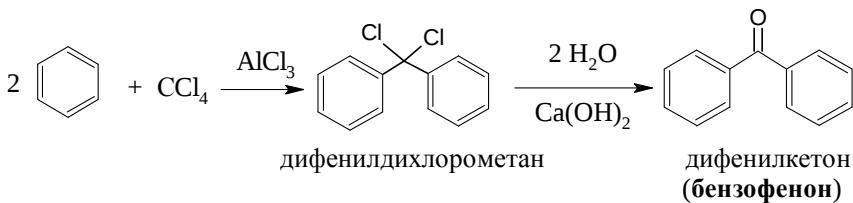
2,4,6-триметилбензенкарбальдегид
(формилмезителен)

Реакция Гаттермана-Коха, как и реакция Фриделя-Крафтса, протекает по общему механизму электрофильного замещения в ароматическом ядре. Промежуточным активным электрофильным реагентом в реакции выступает ацилиевый комплекс ($\text{HC}^+\text{OAlCl}_4^-$), образующийся непосредственно из реагентов.

б) Гидролиз гем-дигалогенопроизводных углеводородов.

Этим методом можно получать альдегиды и кетоны. Если оба атома галогена находятся у концевой углеродного атома в цепи, то при гидролизе образуется альдегид, в противном случае получается кетон. Этот способ имеет практическое значение для получения ароматических карбонильных соединений.

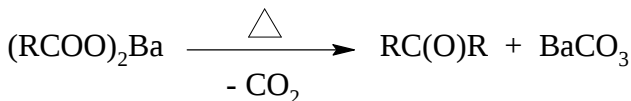




Приведенные реакции лежат в основе промышленного получения бензальдегида и ацетофенона.

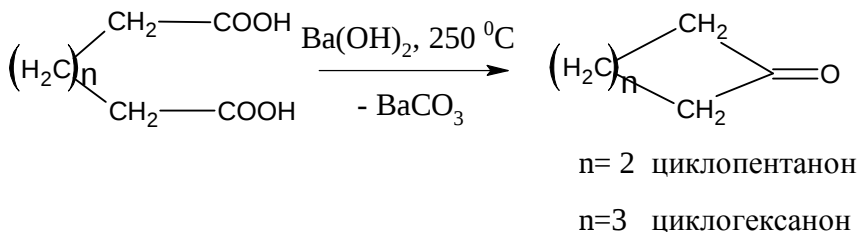
5. Пиролиз солей карбоновых кислот

При нагревании кальциевых, бариевых или ториевых солей карбоновых кислот до 300-450 °С образуется кетон.



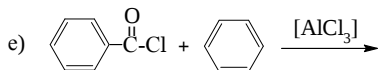
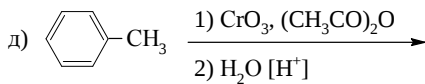
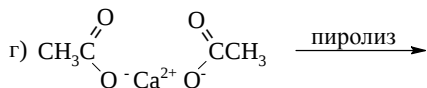
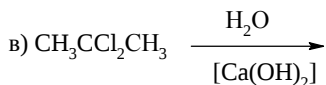
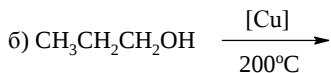
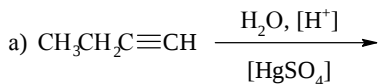
Смеси этих солей с солями муравьиной кислоты образуют альдегиды.

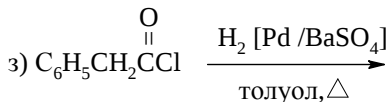
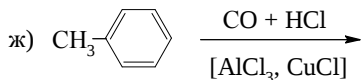
В дальнейшем метод был усовершенствован таким образом, что в нем отсутствует стадия получения солей. В промышленности применяют сами карбоновые кислоты, пары которых при 300-400 °С пропускают над оксидом марганца (II) (для альдегидов) или оксидами кадмия (II), тория (II) (для кетонов). В настоящее время этот способ сохранил свое значение только для получения некоторых высших кетонов и для синтеза циклических кетонов при пиролизе солей дикарбоновых кислот. С хорошими выходами образуются кетоны с устойчивыми пяти- и шестичленными циклами - циклопентанон и циклогексанон.



ЗАДАЧИ

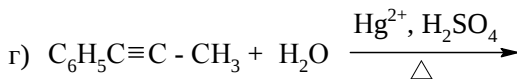
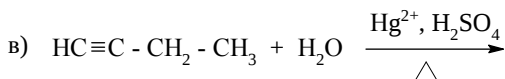
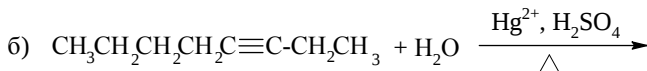
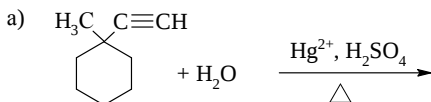
Задача 1. Завершите уравнения и назовите карбонильные соединения, являющиеся продуктами следующих реакций:





Задача 2. Дегидрированием или окислением каких спиртов можно получить: а) 3-метилбутаналь; б) 3-метилбутанон-2; в) метил*трет.*-бутилкетон; г) изомасляный альдегид?

Задача 3. Гидратация алкинов – один из способов получения карбонильных соединений. Завершите следующие реакции и укажите, какая из этих реакций малопригодна для препаративных целей?



Задача 4. Гидратацией каких ацетиленовых углеводородов можно получить: а) метилпропилкетон; б) 3-метилпентанон-2; в) 3,3-диметилбутанон-2?

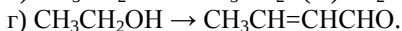
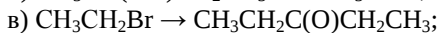
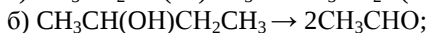
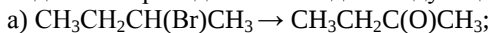
Задача 5. Какие карбонильные соединения получают при пиролизе смесей кальциевых солей следующих кислот: а) муравьиной и пропионовой; б) уксусной и масляной; в) уксусной и изовалериановой; г) изомасляной и муравьиной? Напишите уравнения реакций.

Задача 6. Кальциевые соли каких кислот необходимо взять для пиролиза, чтобы получить: а) ацетон; б) 2,4-диметилпентанон-3; в) 2-метилпропаналь; г) 2,2-диметилпропаналь; д) 2,6-диметилгептанон-4?

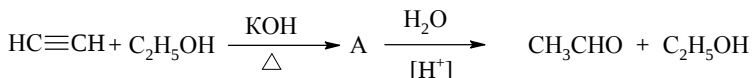
Задача 7. Приведите схемы получения бензальдегида из: а) бензола; б) толуола; в) бензилового спирта; г) бензойной кислоты; д) дихлорофенилметана.

Задача 8. Приведите схемы синтеза следующих соединений: а) бутаналь из бутена-1; б) метилэтилкетона из бутена-2; в) гептанон-3 из бутанола-1; г) пентандион-2,3 из пентанола-2; д) метилфенилкетона из фенилуксусного альдегида; е) диизопропилкетона из 2-бромпропана; ж) метилвинилкетона из ацетилена.

Задача 9. Приведите схемы для следующих превращений:



Задача 10. Объясните образование ацетальдегида из ацетилена в ходе следующих реакций:



В чем преимущество этого метода получения ацетальдегида из ацетилена перед методом Кучерова?

Задача 11. Приведите схему синтеза 2,5-диметилгексен-5-он-3 из изобутилового спирта и любых неорганических реагентов.

Задача 12. Предложите схему получения 3,3-диметилбутанон-2 из метилацетилена и любых неорганических реагентов.

Задача 13. Напишите реакции, с помощью которых из 1-бромпропана можно получить: а) бутаналь; б) пентаналь; в) пентанон-2; г) ацетальдегид; д) пропаналь; е) формальдегид; ж) пентанон-3.

Задача 14. Как 2-хлоропропан может быть превращен в следующие соединения: а) 3-метилбутанон-2; б) 2,4-диметилпентанон-3?

Задача 15. Исходя из толуола и неорганических реактивов, приведите схемы синтеза следующих соединений: а) 4-бромобензальдегида; б) дибензилкетона.

Задача 16. Используя бензол, толуол и другие неорганические реагенты, предложите схему синтеза *m*-нитробензофенона.

Задача 17. Напишите уравнения реакций получения 2,2-диметилпропаналя (пивалевого альдегида) из 2,3-диметилбутандиола-2,3.

Задача 18. Приведите схему синтеза этилпропилкетона из пропилена и неорганических реагентов.

Задача 19. Предложите схему получения бутанала из ацетилена и неорганических реагентов.

Задача 20. Напишите уравнения реакций получения 4-метилпентен-3-она-2 из кетона, образующегося в качестве единственного продукта при озоноллизе углеводорода состава C_6H_{12} .

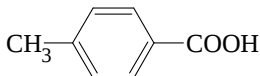
2.4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называются соединения, в которых функциональной группой является карбоксильная группа – $COOH$.

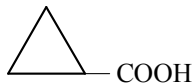
По числу карбоксильных групп в молекуле различают монокарбоновые, дикарбоновые кислоты и т.д. В зависимости от строения углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты подразделяются на алифатические, алициклические, ароматические, гетероциклические.



Этановая
(**уксусная**)
кислота



4-метилбензенкарбоновая
(4-метилбензойная)
(***n*-толуиловая**) кислота



циклопропанкарбоновая
кислота



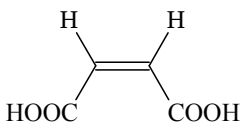
этандиовая
(**щавелевая**) кислота



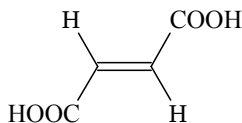
пропандиовая
(**малоновая**) кислота



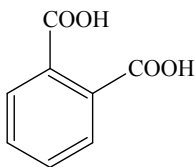
бутандиовая
(**янтарная**) кислота



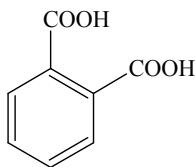
цис-бутендиовая
(**малеиновая**) кислота



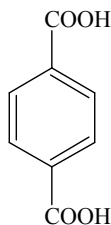
транс-бутендиовая
(**фумаровая**) кислота



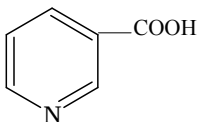
бензенидикарбоновая-1,2
(**фталевая**) кислота



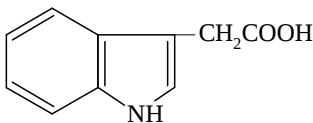
бензенидикарбоновая-1,3
(**изофталевая**) кислота



бензенидикарбоновая-1,4
(**терефталевая**) кислота



пиридинкарбоновая-3
(**никотиновая**) кислота



бенз[d]азолил-3-этановая
(**индолил-3-уксусная**) кислота

Карбоновые кислоты встречаются в природе, как правило, в

виде производных – в первую очередь сложных эфиров, а также амидов. В свободном состоянии они находятся в плодах некоторых растений, крови, выделениях животных. Сильное раздражающее действие при укусах муравьев и соприкосновении с крапивой связано с действием *муравьиной* кислоты. Простейшая дикарбоновая кислота, *щавелевая*, содержится во многих растениях, например, в щавеле, ревене, кислице. Поступающая с пищей щавелевая кислота выводится из организма млекопитающих в виде оксалата кальция с мочой, а при патологии образует в почках и мочевом пузыре камни, состоящие из оксалата кальция. *Адипиновая* кислота содержится в соке сахарной свеклы. Во многих растениях, грибах, лишайниках встречается *фумаровая* кислота.

Свободные карбоновые кислоты находят не столь широкое практическое применение, как их соли, сложные эфиры и другие производные. В производстве триацетата целлюлозы в качестве растворителя используют уксусную кислоту. Бактерицидные антисептические свойства карбоновых кислот используются в пищевой промышленности. В качестве консервантов применяют муравьиную, уксусную, лимонную, бензойную, салициловую кислоты.

Бензойная, салициловая, фталевая кислоты используются в качестве замедлителей вулканизации.

Карбоновые кислоты широко используют в органическом синтезе, в том числе и в промышленном, для получения самых разнообразных продуктов (мономеры, гербициды, лекарственные вещества).

2.4.1. Получение монокарбоновых кислот

Монокарбоновые кислоты получают окислением органических соединений, гидролизом галогенопроизводных, функциональных производных (нитрилов, сложных эфиров, амидов)

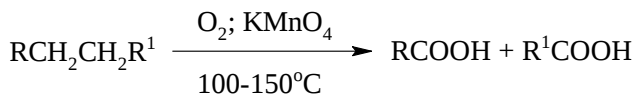
карбоновых кислот, путем карбоксилирования металлоорганических соединений. Промышленно важным методом является реакция карбонилирования алкенов и алкинов, спиртов и галогенопроизводных. Для получения карбоновых кислот применяется также ряд специфических методов.

1. Методы, основанные на реакции окисления

Конечным продуктом окисления многих органических соединений являются карбоновые кислоты. В зависимости от природы исходного соединения условия реакции и тип окислителя варьируются. Для окисления используют кислород (воздух) в присутствии катализаторов (соли Co, Mn), а также и другие неорганические (H_2O_2 , CrO_3 , KMnO_4 , MnO_2 , HNO_3) и органические (пероксикарбоновые кислоты, гидропероксиды) окислители.

а) Окисление алканов.

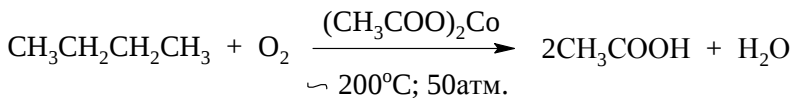
Прямое окисление алканов с целью получения синтетических высших жирных карбоновых кислот (ВЖК) осуществляется в промышленности кислородом воздуха в присутствии KMnO_4 . Синтетические ВЖК, получаемые в промышленности из нефтехимического сырья, представляют собой, как правило, смеси насыщенных монокрбоновых кислот нормального и изостроения с четным и нечетным числом атомов углерода, содержащие примеси дикарбоновых, гидрокси- и кетокрбоновых кислот и других соединений.



Кислоты отделяют от непрореагировавшего парафина растворением в водной щелочи с последующей нейтрализацией

минеральной кислотой. Фракционированием смеси получают фракции кислот C₅-C₆, C₇-C₉, C₁₀-C₁₆, C₁₇-C₂₀ и выше.

До недавнего времени одним из промышленных методов получения уксусной кислоты было окисление н-бутана.

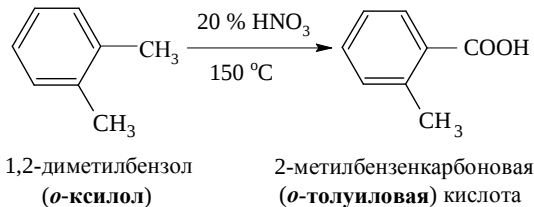
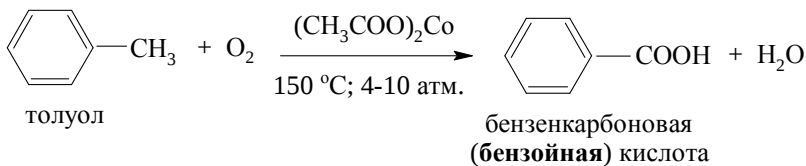


б) Окисление алкиларенов.

Это наиболее распространенный способ получения ароматических карбоновых кислот.

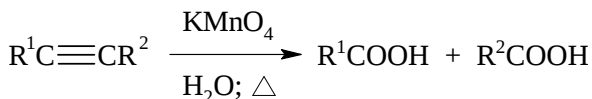
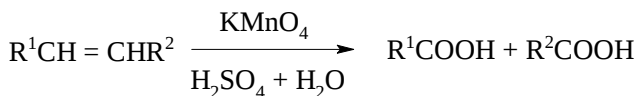
Первичные и вторичные алкильные группы, присоединенные к бензольному кольцу, окисляются до карбоксильной группы. Так в промышленности получают важные в практическом плане бензойную, толуиловые кислоты.

В качестве окислителя наиболее часто используют перманганат калия, соли кобальта, соединения хрома (VI) или водную азотную кислоту.



в) Окисление алкенов и алкинов.

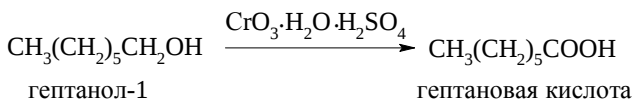
Симметрично дизамещенные алкены и алкины окисляются сильными окислителями по двойной или тройной связи до насыщенных карбоновых кислот.



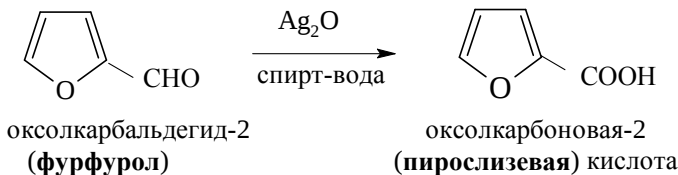
Эти реакции не играют заметной роли в синтезе карбоновых кислот. Такое окисление используется, в основном, для доказательства строения исходных углеводородов.

г) Окисление первичных спиртов и альдегидов.

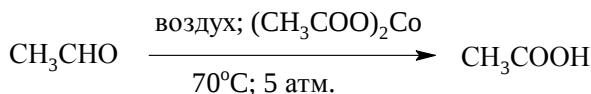
Первичные спирты и альдегиды окисляются в карбоновые кислоты. В качестве окислителей для препаративного синтеза используют оксиды хрома (VI) или перманганат калия.



Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот при действии тех же реагентов, а также оксида серебра.

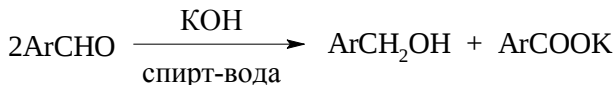


Одним из основных промышленных методов получения уксусной кислоты является окисление уксусного альдегида кислородом воздуха в присутствии солей кобальта.



д) *Диспропорционирование альдегидов по Канниццаро.*

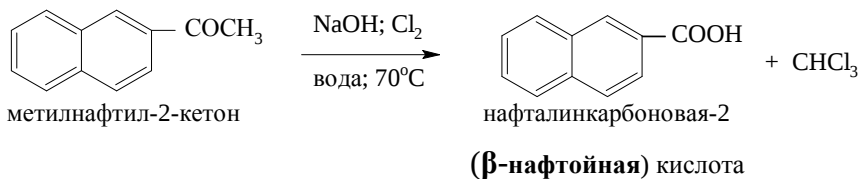
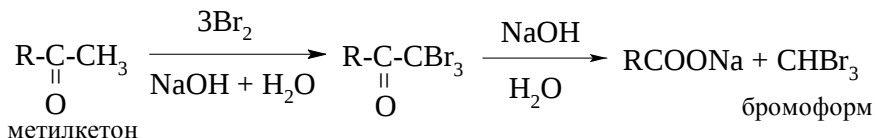
Эта реакция, в принципе, применима для получения ароматических кислот.



Окислительно-восстановительная реакция ароматических альдегидов была открыта в 1853 г. итальянским химиком С.Канниццаро. Альдегиды, не имеющие атома водорода при α -углеродном атоме, при нагревании в водно-спиртовом растворе щелочи подвергаются диспропорционированию с образованием равных количеств первичного спирта и карбоновой кислоты.

е) *Окисление метилкетонов. Галоформная реакция.*

Метилкетоны при взаимодействии с галогенами в щелочной среде галогенируются по метильной группе, превращаясь в тригалогенометилкетоны, которые в этих условиях расщепляются на карбоновую кислоту (в виде соли) и галоформ (CHHal_3).



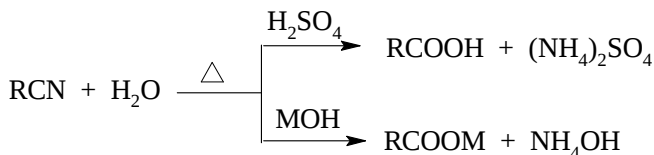
Галоформную реакцию используют как препаративный способ получения карбоновых кислот, а также для обнаружения метилкетонов (иодоформная проба).

2. Методы, основанные на гидролизе

Функциональные производные кислот гидролизуются в кислой или щелочной среде в соответствующие карбоновые кислоты. Применение метода ограничивается недостаточной доступностью функциональных производных, поскольку большинство из них сами синтезируются из карбоновых кислот. Для получения карбоновых кислот обычно используют нитрилы и сложные эфиры.

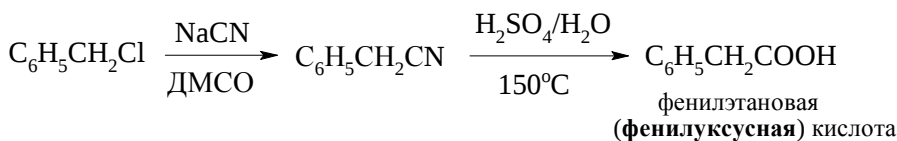
а) Гидролиз нитрилов (алкилцианидов).

Требуется применение жестких условий и процесс проводится при многочасовом нагревании до 100-200 °С смеси нитрила с водным раствором кислоты или щелочи.



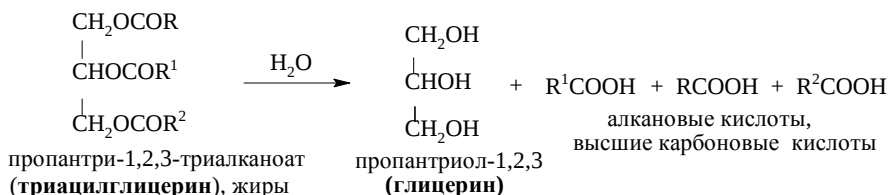
Исходные цианиды получают взаимодействием алкилгалогенидов с цианидом калия или натрия, а также присоединением синильной кислоты к альдегидам и кетонам и через диазосоединения.

Таким образом, в результате двухстадийного процесса из алкилгалогенидов можно получить карбоновые кислоты, содержащие на один атом углерода больше, чем исходные галогениды.



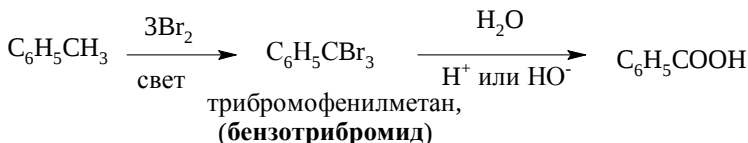
б) Гидролиз сложных эфиров.

Использованием природных сложных эфиров (жиров) получают высшие карбоновые кислоты нормального строения, преимущественно с четным числом атомов углерода.



в) Гидролиз гем-тригалогенопроизводных углеводов.

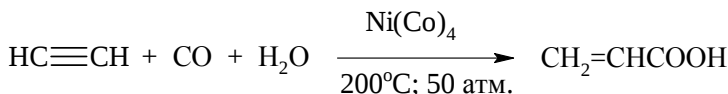
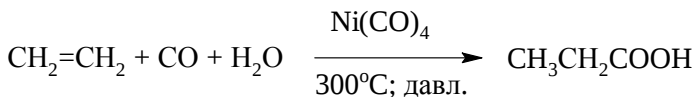
Гидролизом доступных гем-тригалогеноалканов можно получить карбоновые кислоты. При этом используют те же условия, что и при гидролизе нитрилов и сложных эфиров.



3. Методы, основанные на карбонилировании ненасыщенных углеводов

а) Гидрокарбоксилирование непредельных углеводов.

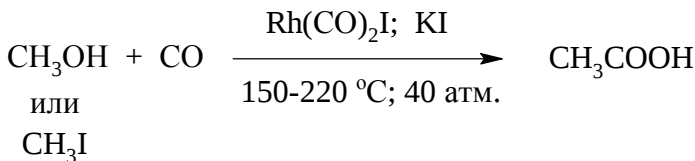
Алкины и алкены реагируют с оксидом углерода и водой в присутствии карбониллов металлов с образованием монокарбоновых кислот.



Этот способ приводит к увеличению углеродного скелета на один атом углерода, и его используют для промышленного получения карбоновых кислот. Так, в настоящее время освоено производство пропионовой кислоты из этилена, а также акриловой кислоты из ацетилена.

б) Карбонилирование спиртов и алкилиодидов.

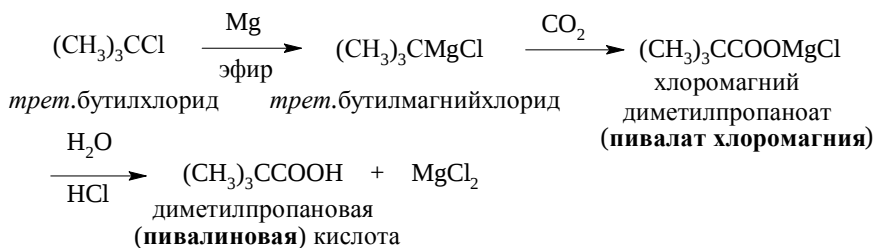
Метод производства уксусной кислоты, основанный на карбонилировании метанола, является наиболее экономически выгодным способом.



Реакция характеризуется высокой скоростью и высоким выходом (99 % по метанолу).

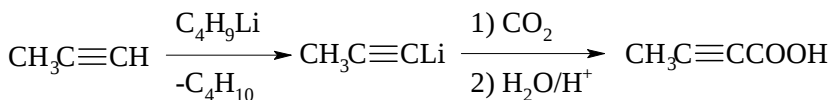
4. Карбоксилирование металлоорганических соединений

Магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра) реагируют с диоксидом углерода и образуют соли карбоновых кислот. Карбоновую кислоту выделяют, прибавляя к реакционной смеси разбавленную минеральную кислоту.



Этот метод является одним из универсальных препаративных способов получения карбоновых кислот, поскольку магнийорганические соединения могут быть получены из первичных, вторичных и третичных алкилгалогенидов, а также из арилгалогенидов.

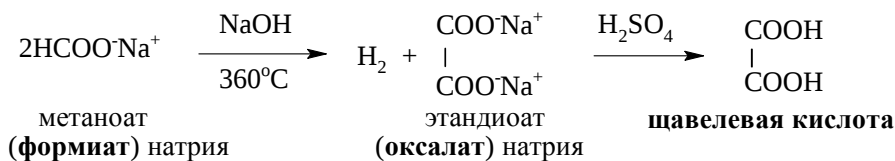
Литийорганические соединения можно использовать вместо магнийорганических.



2.4.2. Получение дикарбоновых кислот

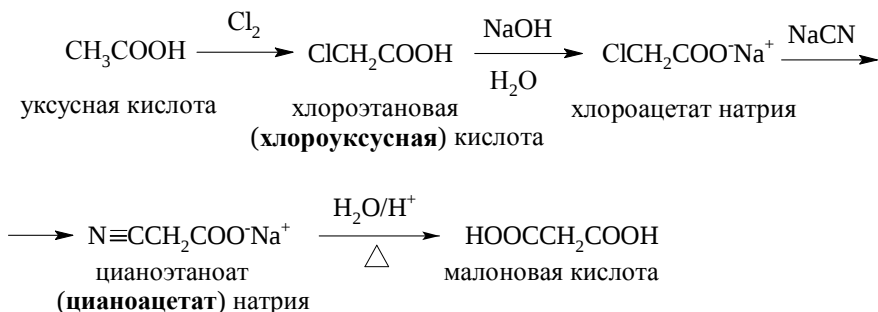
Для синтеза дикарбоновых кислот могут быть использованы многие из известных методов получения монокрбоновых кислот, например реакции окисления, гидролиз нитрилов, карбонилирование диолов. Некоторые методы применимы для получения лишь отдельных кислот. Здесь будут приведены примеры синтеза ряда наиболее важных дикарбоновых кислот.

Щавелевая кислота – простейшая дикарбоновая кислота, широко распространена в растительном мире. В промышленности щавелевую кислоту получают специфическим методом из формиата натрия.



Щавелевую кислоту используют в качестве протравы при крашении тканей и как аналитический реагент.

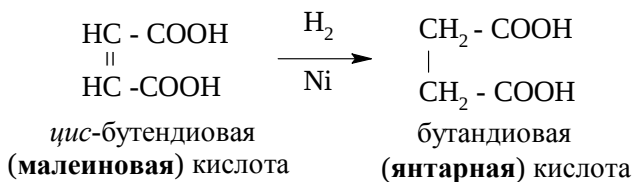
Малоновая кислота – вещество, выделенное из сока сахарной свеклы. Получают из хлоруксусной кислоты через промежуточную стадию образования циануксусной кислоты, которую гидролизуют в малоновую кислоту.



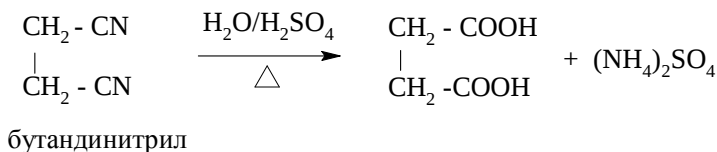
Малоновую кислоту используют в органическом синтезе для получения аминокислот, лекарственных веществ. Большое практическое значение имеет диэтиловый эфир малоновой кислоты (малоновый эфир).

Янтарная кислота впервые выделена из продуктов сухой перегонки янтаря немецким алхимиком Агриколой в 1556 г., откуда и получила свое название.

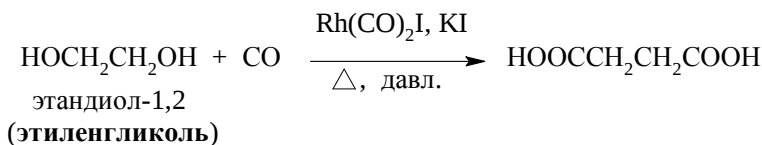
а) В промышленности янтарную кислоту получают гидрированием малеиновой кислоты, которую, в свою очередь, синтезируют гидролизом малеинового ангидрида:



б) Янтарную кислоту можно также получить гидролизом соответствующего динитрила.

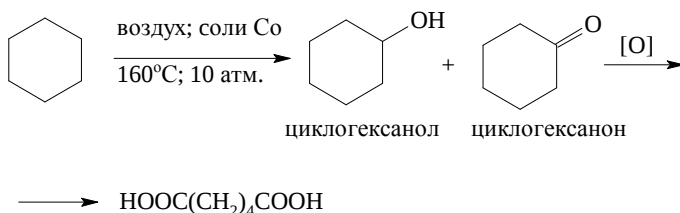


в) В последнее время для промышленного синтеза янтарной кислоты предложено карбонилирование этиленгликоля.



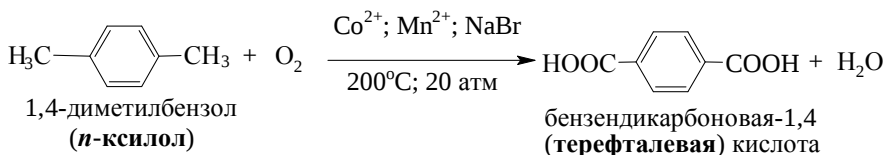
Адипиновая кислота является важным промышленным продуктом, применяется при получении синтетического волокна – найлона-6,6.

В промышленности ее получают двухстадийным окислением циклогексана: сначала окисление в смесь циклогексанола и циклогексанона, а затем в адипиновую кислоту.

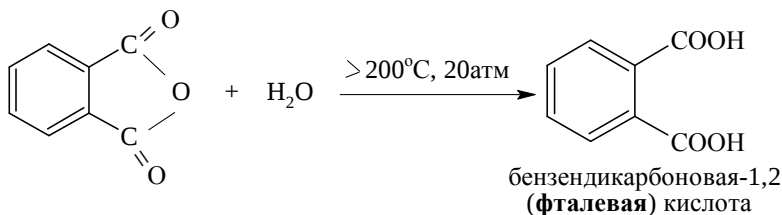


Терефталевая кислота – крупнотоннажный промышленный продукт, используется в производстве синтетического полиэфирного волокна – лавсана (терилена, дакрона).

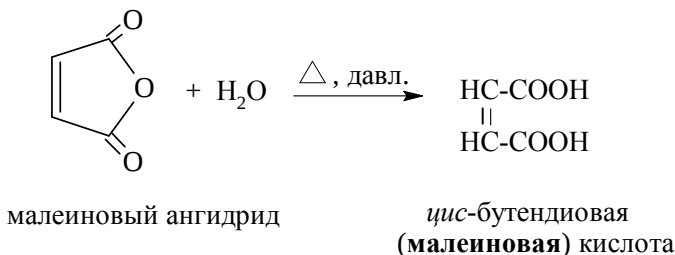
Основным промышленным способом получения терефталевой кислоты является каталитическое окисление *n*-ксилола кислородом воздуха в жидкой фазе.



Фталевая кислота – находит широкое практическое применение в виде ангидрида и сложных эфиров (фталатов). Ее получают гидролизом ангидрида.



Малеиновая кислота получают гидролизом maleinového ангидрида.



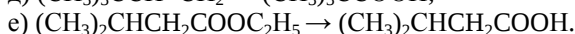
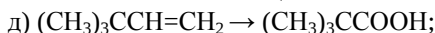
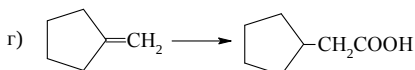
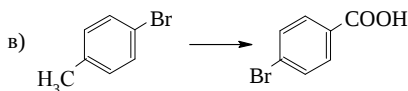
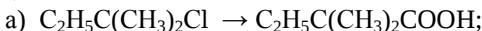
ЗАДАЧИ

Задача 1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно превратить в бензойную кислоту следующие соединения: а) толуол; б) бромобензол; в) бензонитрил; г) бензиловый спирт; д) бензотрихлорид.

Задача 2. Напишите схемы синтеза янтарной кислоты из следующих соединений: а) этилена; б) этиленгликоля; в) бензола; г) акрилонитрила ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$).

Задача 3. Напишите схемы синтеза масляной и изомасляной кислот (по два способа) из пропанола-1.

Задача 4. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:



Задача 5. Определите, какой из способов получения карбоновых кислот – через реактив Гриньяра или через нитрил – более предпочтителен для следующих превращений:

- а) бромобензол → бензойная кислота;
- б) 3-хлоропропанол → 4-гидроксипропановая кислота;
- в) 2-метил-2-хлоропропан → 2,2-диметилпропановая кислота;
- г) *n*-нитробензилхлорид → *n*-нитрофенилуксусная кислота?

Задача 6. Какие кислоты получаются при окислении следующих соединений: а) бутанола-1; б) 2,4-диметилпентанола-1; в) 2-метилпропанола; г) циклогексана; д) этилбензола; е) 1,2-диметилбензола; д) гексена-3?

Задача 7. Напишите схемы получения следующих карбоновых кислот гидролизом соответствующих нитрилов: а) бутановой; б) 3-метилбутановой; в) 2-метилпропановой; г) 4-метилбензойной; д) бутандиовой; е) циклогексанкарбоновой.

Задача 8. Какие кислоты можно синтезировать из следующих реактивов Гриньяра: а) этилмагнийбромид; б) изопропилмагнийхлорид; в) бензилмагнийхлорид; г) аллилмагнийбромид; д) 4-толилмагнийхлорид? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Задача 9. Предложите последовательность реакций, по которым в бутандиовую кислоту может быть превращен каждый из перечисленных реагентов: а) малеиновая кислота; б) 1,2-диброметан; в) бутиндиол-1,4; г) малоновый эфир.

Задача 10. Исходя из пропилена и других необходимых неорганических реагентов, как можно синтезировать следующие кислоты: а) этановую; б) пропановую; в) бутановую (два способа); г) 2-метилпропановую (два способа); д) бутен-3-овую?

Задача 11. Приведите схему синтеза пропановой кислоты из этанола и других неорганических веществ.

Задача 12. Исходя из пропилового спирта и используя неорганические реагенты, предложите схемы синтеза следующих соединений: а) 2-бromo-2-метилпропановой кислоты; б) 3-бromo-2-метилпропановой кислоты.

Задача 13. Предложите схему получения триметилуксусной кислоты из ацетона и других доступных веществ.

Задача 14. Исходя из толуола и используя другие неорганические реагенты, предложите схемы получения следующих соединений: а) фенилуксусной кислоты; б) 4-(бромометил)бензойной кислоты.

Задача 15. Напишите схемы синтеза следующих карбоновых кислот: а) пропионовой; б) изомасляной; в) 2-метилбутановой; г) 2-метилпентановой; д) 2-этил-3-фенилпропановой, используя малоновый эфир и необходимые алкилгалогениды.

Задача 16. Напишите схемы синтеза следующих соединений из толуола: а) фенилбромоексусной кислоты; б) *n*-бромфенилуксусной кислоты; в) *n*-нитрофенилуксусной кислоты; г) *n*-толуиловой кислоты.

Задача 17. Используя этиловый спирт и другие неорганические реагенты, предложите схему синтеза 3-бromo-2-метилпропеновой кислоты.

Задача 18. Исходя из нафталина, уксусной кислоты и используя любые неорганические реагенты, предложите схемы синтеза: а) нафталинкарбоновой-1 кислоты; б) нафталинкарбоновой-2 кислоты.

Задача 19. Приведите схему синтеза 2-метилпентановой кислоты из пропилена и других неорганических веществ.

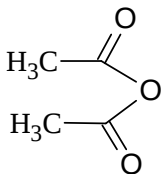
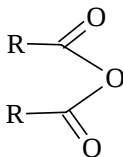
2.5 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Функциональными производными карбоновых кислот обычно называют такие соединения, которые при гидролизе образуют карбоновые кислоты.

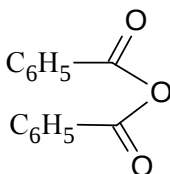
К ним относятся соли, сложные эфиры, ангидриды, галогенангидриды, амиды, имеющие общую формулу $RC(O)X$, где $X=OM, OR, OCOR, Hal, NH_2, NHR$ и NR_2 , а также нитрилы RCN .

2.5.1 АНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

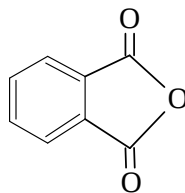
Эти функциональные производные имеют общую формулу:



уксусный ангидрид



бензойный ангидрид

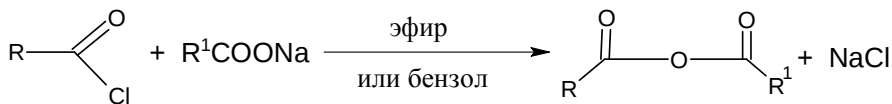


фталевый ангидрид

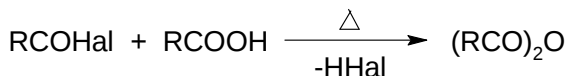
2.5.1 Способы получения

1. Ацилирование карбоновых кислот и их солей ацилгалогенидами

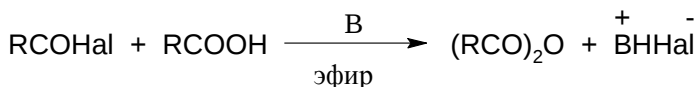
Общий метод получения ангидридов заключается во взаимодействии ацилгалогенидов с солями карбоновых кислот:



Вместо солей карбоновых кислот можно использовать сами карбоновые кислоты. Реакция протекает при более жестких условиях – при нагревании.

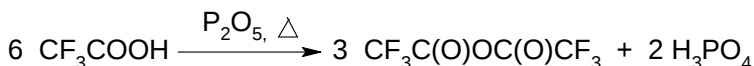


В присутствии оснований взаимодействие протекает в мягких условиях в растворителе.

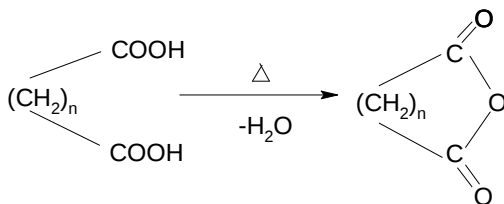


2. Дегидратация монокарбоновых кислот

Ангидриды кислот образуются при нагревании кислот с дегидратирующим агентом, например, пентаоксидом фосфора (P_2O_5). Этот метод удобен для получения ангидридов сильных кислот.

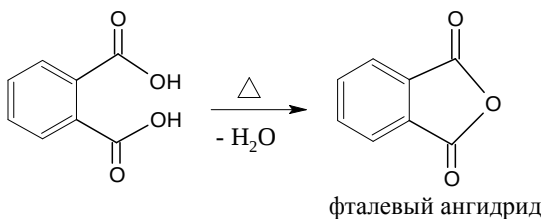
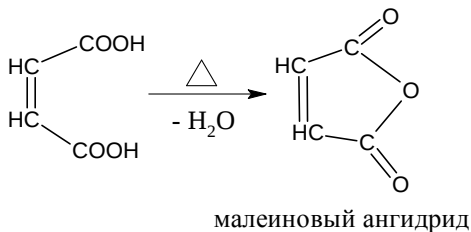


Внутримолекулярная дегидратация дикарбоновых кислот с образованием циклических ангидридов происходит при их нагревании без дегидратирующих агентов. Однако, этот метод пригоден лишь для получения ангидридов с 5- и 6-членными циклами.



$n=2$, янтарный ангидрид,

$n=3$, глутаровый ангидрид



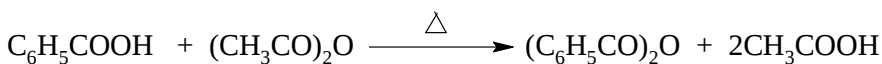
3. Окисление уксусного альдегида в уксусный ангидрид

В промышленности уксусный ангидрид получают окислением ацетальдегида кислородом воздуха на медно-кобальтовом катализаторе. На первоначальной стадии процесса образуется гидропероксид ацетила, который, взаимодействуя с ацетальдегидом, превращается в уксусный ангидрид.



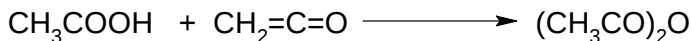
4. Реакции монокарбоновых кислот с уксусным ангидридом

Монокарбоновые кислоты при нагревании с уксусным ангидридом превращаются в ангидриды. Метод используется для получения ангидридов высших и ароматических карбоновых кислот.



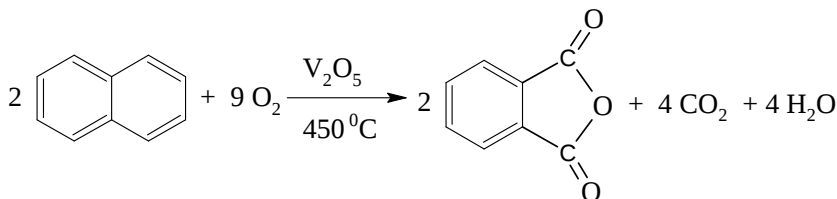
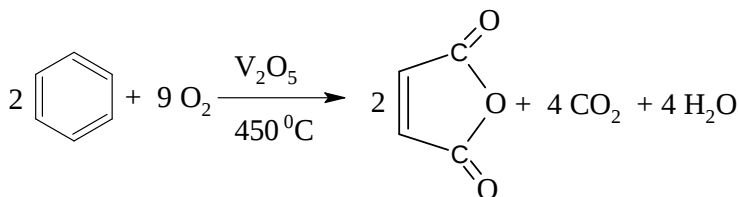
5. Ацилирование карбоновой кислоты кетеном

Уксусный ангидрид в промышленности получают при взаимодействии кетена с уксусной кислотой.

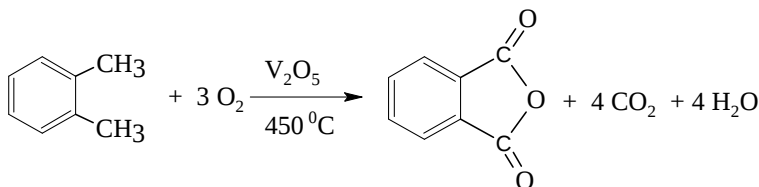


6. Окисление ароматических углеводородов

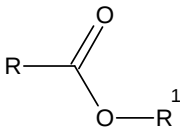
Бензол и нафталин в жестких условиях и в присутствии пентаоксида ванадия в качестве катализатора окисляются кислородом воздуха в малеиновый и фталевый ангидриды.



В настоящее время до 80 % фталевого ангидрида получают окислением *o*-ксилола.



2.5.2 СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ



Сложные эфиры представляют самую важную группу производных карбоновых кислот. Сложные эфиры монокарбоновых кислот обычно представляют собой приятно пахнущие жидкости или твердые вещества. Они широко распространены в природе. По существу все растительные масла, животные жиры и воск почти целиком состоят из сложных эфиров. Сложные эфиры применяются в качестве отдушек в парфюмерии и пищевой промышленности, а также используются как сырье для синтеза полимеров (метилметакрилат) и фармацевтических препаратов.

Сложные эфиры обычно рассматривают как органические соединения, в которых алкильный или арильный радикал непосредственно связан с остатком (анионом) карбоновой кислоты. Такой подход используется также при составлении их названий.

HCOOC_2H_5
этилметаноат
(этилформиат)

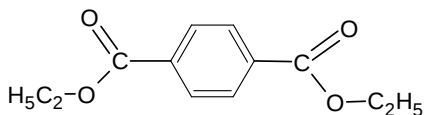
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
метилэаноат
(метилацетат)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}(\text{CH}_3)_2$
*трет.*бутилбензенкарбоксилат
(*трет.*бутилбензоат)

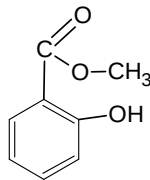
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
диэтилпропандиоат
(диэтилмалонат)

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
этил-3-оксобутаноат
(ацетоуксусный эфир)

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31})_3$
пропантриил-1,2,3-три(гексадеканоат)



диэтилбензендикарбоксилат-1,4
(диэтилтерефталат)

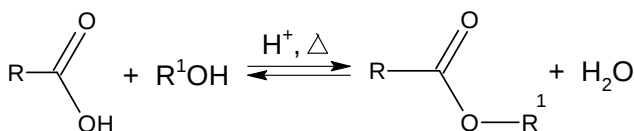


метил-2-гидроксibenзенкарбоксилат
(метилсалицилат)

2.5.2.1 Получение сложных эфиров

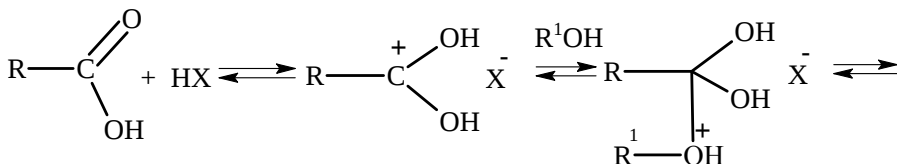
1. Этерификация карбоновых кислот

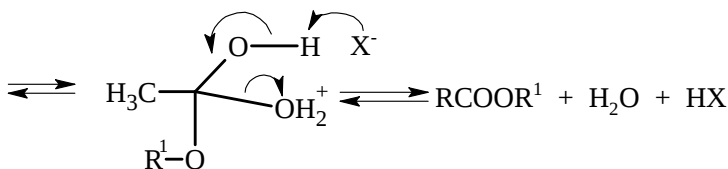
Наиболее общим методом получения сложных эфиров является этерификация – взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами.



Процесс является обратимым, поэтому для повышения выхода продукта реакцию проводят с большим избытком спирта или азеотропной отгонкой воды. Этот метод дает хорошие результаты в случае первичных спиртов, а для получения сложных эфиров третичных спиртов практически непригоден.

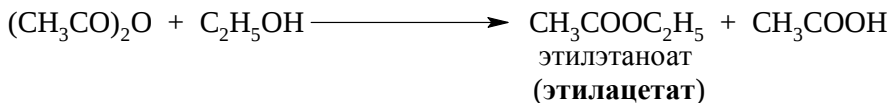
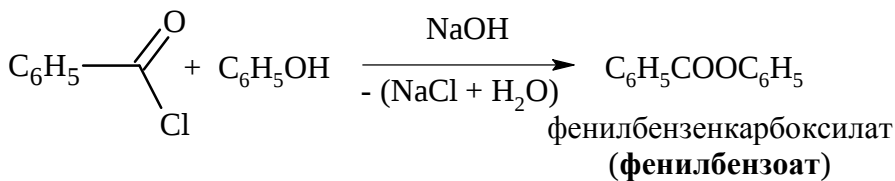
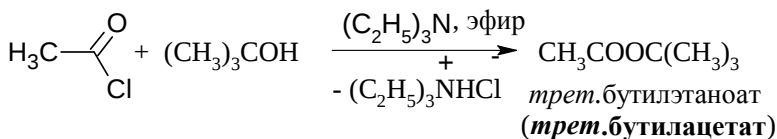
Реакция катализируется кислотами. Ниже приводится схема кислотного катализа этерификации:





2. Ацилирование спиртов и фенолов ангидридами или хлорангидридами карбоновых кислот

Этот метод часто применяют в промышленных и препаративных лабораторных синтезах. Можно использовать для получения сложных эфиров вторичных, третичных спиртов и фенолов.



3. Реакции переэтерификации

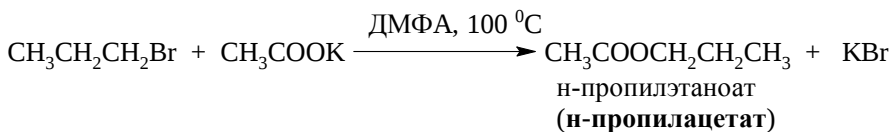
Другой распространенный способ получения сложных эфиров – переэтерификация. Реакцию осуществляют взаимодей-

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{анестезин} \end{array} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

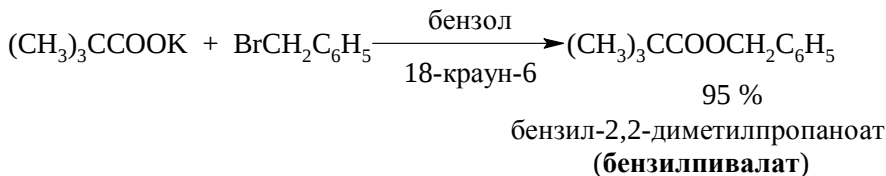
2-(диэтиламино)этил-4-аминобензенкарбоксилат
(новокаин)

Сложные эфиры с высокими выходами получают взаимодействием солей карбоновых кислот с алкилгалогенидами.



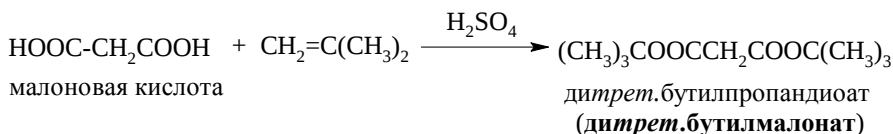
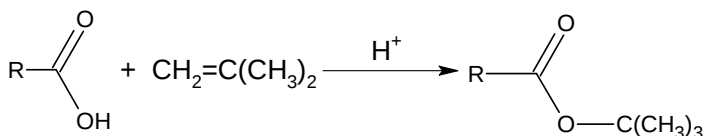
- 165 -

том числе, эфиров пространственно загруженных кислот. Применение метода межфазного катализа способствует получению продуктов с очень высокими выходами.

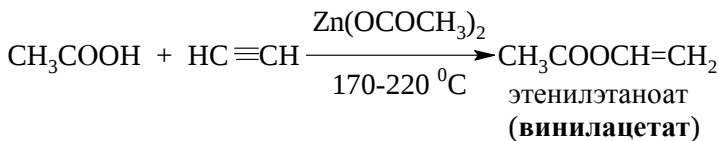


5. Присоединение карбоновых кислот к непредельным углеводородам

Сложные эфиры можно получить присоединением карбоновых кислот к алкенам и алкинам. Реакция часто применяется для получения сложных эфиров третичных спиртов.

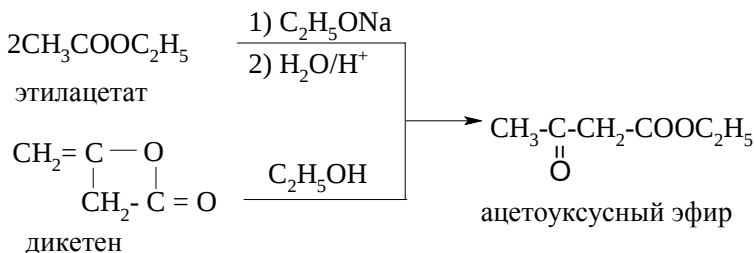


Присоединением уксусной кислоты к ацетилену получают важный мономер – **винилацетат**.

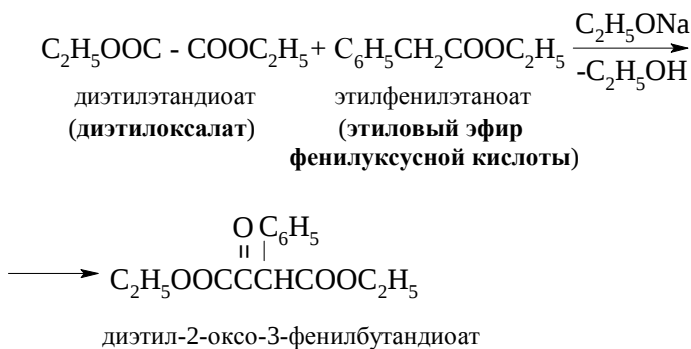


6. Сложноэфирная конденсация – синтез эфиров оксокарбоновых кислот

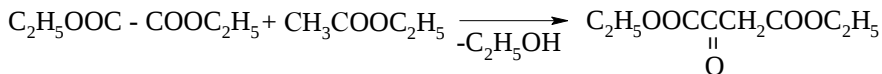
В ряду 3-оксокислот и их производных важное место занимает этиловый эфир ацетоуксусной кислоты или ацетоуксусный эфир. В промышленности его получают сложноэфирной конденсацией, а также ацилированием этилового спирта дикетеном.



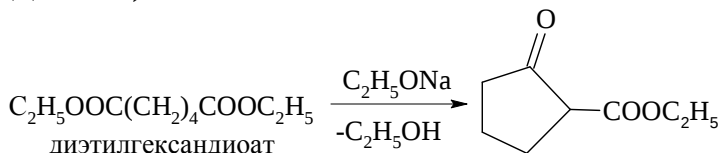
Используя перекрестную сложноэфирную конденсацию, могут быть получены эфиры 2-оксокарбоновых кислот. Например, конденсация диэтилоксалата с этиловым эфиром фенилуксусной кислоты приводит к получению этилового эфира фенилоксалилуксусной кислоты – диэтил-2-оксо-3-фенилбутандиоата, используемого на одном из этапов синтеза фенолбарбитала – лекарственного вещества снотворного действия.



Если в качестве метиленовой компоненты использовать этилацетат, то получается эфир щавелевоуксусной кислоты (диэтил-2-оксобутандиоат):



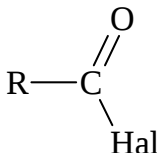
При конденсации сложных эфиров дикарбоновых кислот получают эфиры циклических оксокарбоновых кислот (конденсация Дикмана):



этил-2-оксоциклопентанкарбоксилат

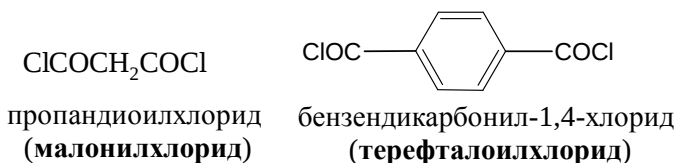
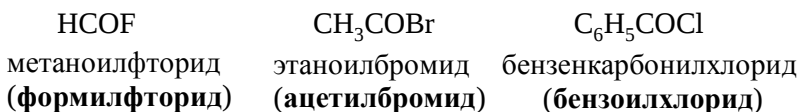
2.5.3 ГАЛОГЕНОАНГИДРИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (АЦИЛГАЛОГЕНИДЫ)

Галогеноангидридами называют такие производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа карбоксила заменена на атом галогена.



Галогеноангидриды карбоновых кислот рассматривают также как органические соединения, в которых кислотный радикал (ацил) непосредственно связан с атомом галогена. Такой подход

используется и при составлении их названий как ацилгалогенидов.

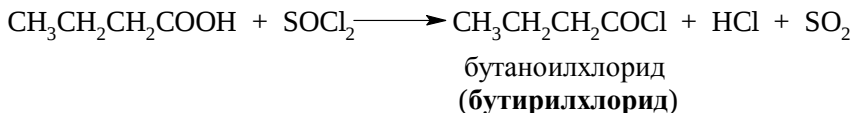


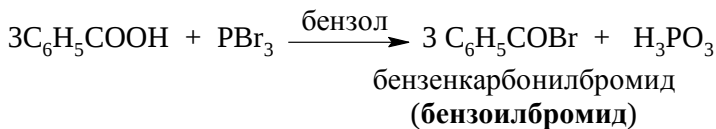
Ацилгалогениды являются очень реакционно способными соединениями, которые служат в качестве ацилирующих агентов для получения других функциональных производных карбоновых кислот. Практическое значение имеют ацилхлориды и в меньшей степени ацилбромиды.

2.5.3.1 Способы получения

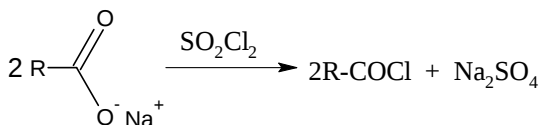
1. Взаимодействие карбоновых кислот или их солей с галогеноангидридами неорганических кислот

Галогеноангидриды получают взаимодействием карбоновых кислот с PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , SOCl_2 и др. Чаще всего для этого используют хлористый тионил, так как в этом случае помимо ожидаемого продукта образуются только газообразные соединения.



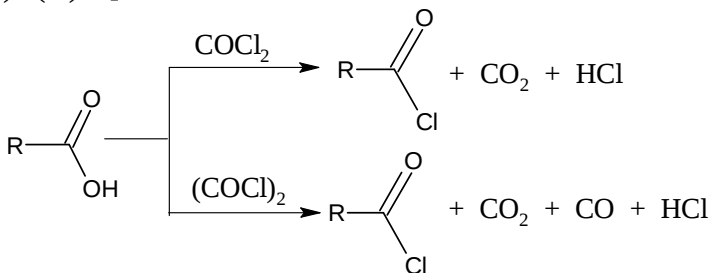


В производстве ацилхлоридов в промышленных масштабах выгоднее использовать соли карбоновых кислот.



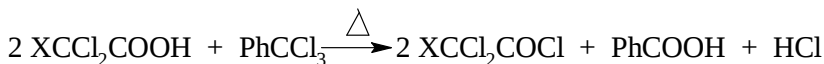
2. Реакции карбоновых кислот с фосгеном и оксалилхлоридом

Для получения ацилхлоридов из карбоновых кислот в мягких условиях можно использовать фосген (COCl_2) и оксалилхлорид $[\text{ClC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$.



3. Взаимодействие карбоновых кислот с бензотрихлоридом

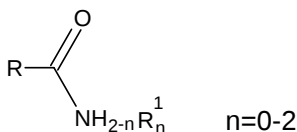
В синтезе хлорангидридов ди- и трихлоруксусных кислот используют бензотрихлорид.



X=H,Cl

2.5.4 АМИДЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Амидами называют соединения, в которых гидроксильная группа карбоксила заменена на аминогруппу.



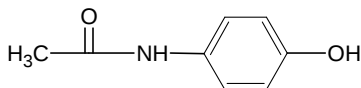
Их можно рассматривать и как ацильные производные аммиака, первичных и вторичных аминов, т.е. как органические соединения, в которых кислотный радикал – ацил непосредственно связан с первичной, вторичной или третичной аминной группой.

$\text{HC(O)N(CH}_3)_2$
N,N-диметилметанамид
(N,N-диметилформамид)

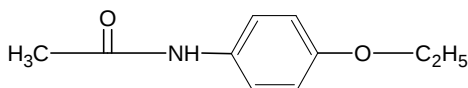
$\text{CH}_3\text{C(O)NH}_2$
этанамид
(ацетамид)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)NHCH}_3$
N-метилбензенкарбоксамида

Многие амиды являются биологически активными веществами. Уже около века используют в медицинской практике *парацетамол* и *фенацетин*, являющиеся замещенными амидами уксусной кислоты:



N-(4-гидроксифенил)этанамид
(парацетамол)



N-(4-этоксифенил)этанамид
(фенацетин)

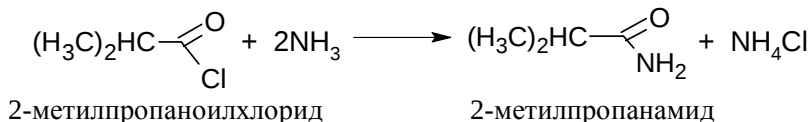
Некоторые важнейшие синтетические высокомолекулярные вещества – *найлон* и *капрон* – представляют собой полиамиды. N,N-диметилформамид (ДМФА) является прекрасным полярным апротонным растворителем.

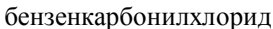
2.5.4.1 Получение амидов

Амиды представляют собой наименее реакционноспособные производные карбоновых кислот по отношению к нуклеофильным реагентам. Поэтому для получения амида пригодна реакция любого производного карбоновой кислоты с аммиаком или соответствующим амином. Наиболее универсальным методом получения амидов является ацилирование аммиака, первичных и вторичных алифатических и ароматических аминов с помощью ацилгалогенидов, ангидридов и сложных эфиров.

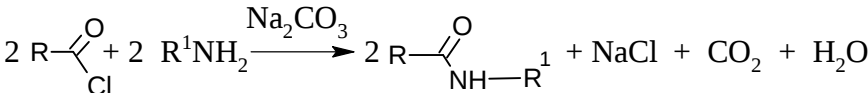
1. Ацилирование аммиака и аминов галогеноангидридами

Реакция ацилирования аммиака и аминов галогеноангидридами экзотермична и проводится при охлаждении.





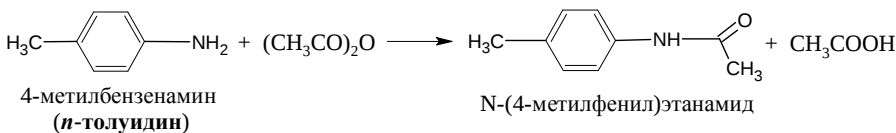
N,N-диэтилбензенкарбоксамид



Ее используют для синтеза различных сложных амидов как в химической лаборатории, так и в промышленности.

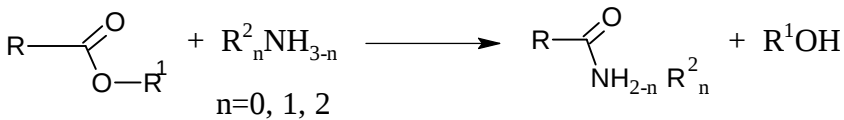
2. Ацилирование аммиака и аминов ангидридами

Для ацилирования аминов чаще всего используется самый доступный из ангидридов – уксусный ангидрид.

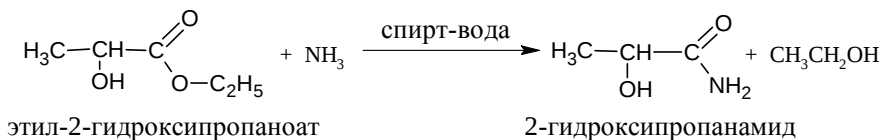


3. Аммонолиз и аминолиз сложных эфиров

При взаимодействии сложных эфиров карбоновых кислот с аммиаком, а также первичными или вторичными аминами образуются соответствующие амиды.

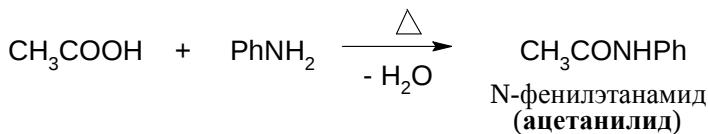
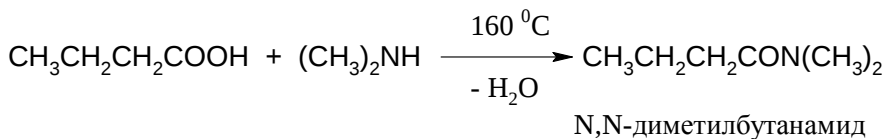
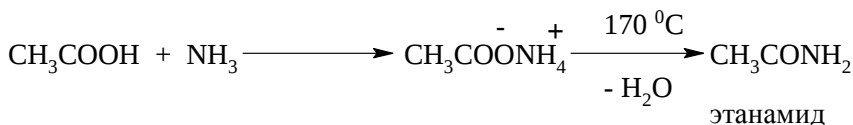


Реакция протекает в мягких условиях и особенно полезна, когда ацилгалогениды и ангидриды трудно доступны.



4. Взаимодействие карбоновых кислот с аммиаком и аминами

При нагревании аммониевых солей карбоновых кислот, образующихся при взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком, первичными и вторичными аминами, получают амиды.



2.5.5 НИТРИЛЫ

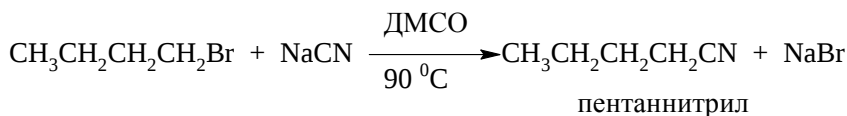
Алкил- или арилцианиды часто называют нитрилами карбоновых кислот, т.к. последние получают при их кислотном гидролизе.

CH_3CN	$\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$
этаннитрил, метилцианид (ацетонитрил)	гександринитрил, бутилен-1,4-дицианид	бензенкарбонитрил, фенилцианид (бензонитрил)

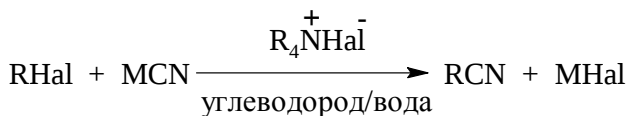
2.5.5.1 Получение нитрилов (алкилцианидов)

1. Алкилирование цианидов щелочных металлов

Один из широко распространенных методов синтеза алифатических нитрилов основан на нуклеофильном замещении атома галогена у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах под действием цианидов натрия и калия.

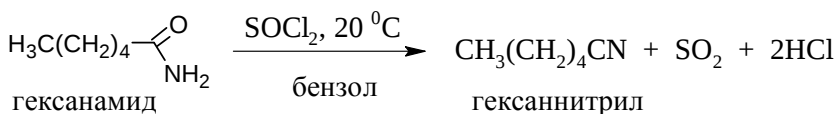


Этот метод пригоден для получения первичных и вторичных алкилцианидов. При взаимодействии *трет.*-алкилгалогенидов с цианидами щелочных металлов преимущественно происходит элиминирование, приводящее к алкену. В настоящее время для получения алифатических нитрилов используется метод межфазного катализа.



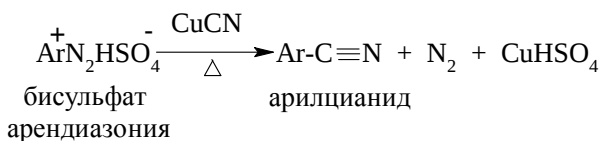
2. Дегидратация амидов

Незамещенные при азоте амиды дегидратируются до нитрилов под действием POCl_3 , SOCl_2 и P_2O_5 .



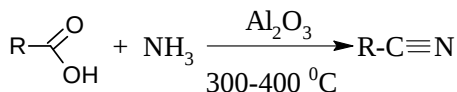
3. Замещение диазо- и сульфонатной групп на циан-группу

Ароматические нитрилы синтезируют из солей диазония или сплавлением щелочных аренсульфонатов с цианидом щелочных металлов.

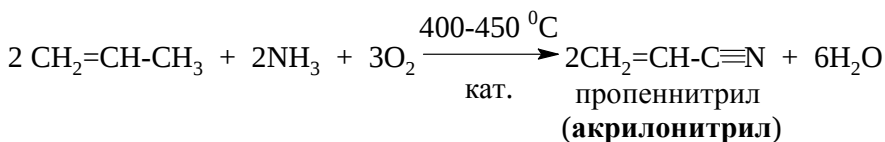


4. Аммонолиз карбоновых кислот

Метод является универсальным и широко применяется в промышленности.

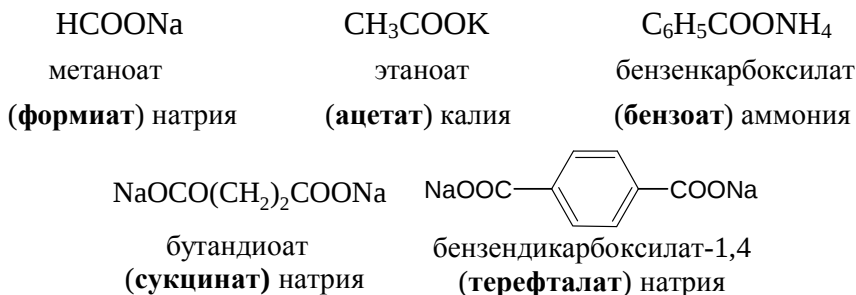


Промышленно важный акрилонитрил получают с помощью окислительного аммонолиза пропилена на различных катализаторах.



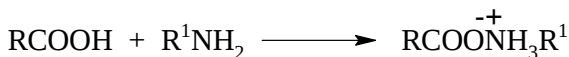
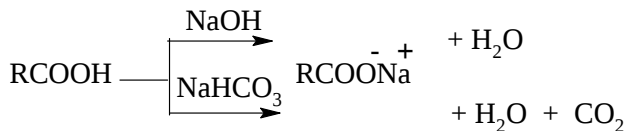
2.5.6 СОЛИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

При замене протона карбоксильной группы на катион металла или незамещенного или замещенного аммония получаются соли карбоновых кислот.

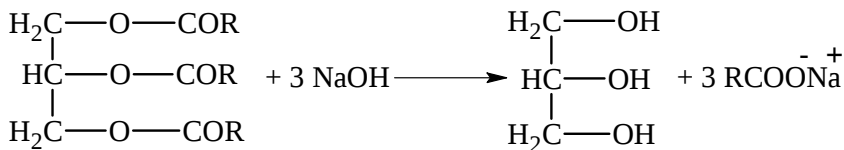


2.5.6.1. Методы получения солей

Обладая кислотным характером, карбоновые кислоты легко образуют соли при действии металлов, их гидроксидов и карбонатов или при действии аммиака и аминов.



Натриевые и калиевые соли жирных кислот с большой относительной молекулярной массой (обычно 16-18 атомов углерода в молекуле) в значительных количествах применяются в качестве основы чистящих и моющих средств или детергентов, которые в данном случае называются мылами. Натриевые соли – твердые (ядровые мыла), а калиевые – полутвердые (полужидкие мыла). Основное сырье для производства мыл – животный жир и растительное масло, представляющие собой сложные эфиры глицерина и высших насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот. При нагревании их с гидроксидом натрия образуется густой раствор, содержащий глицерин и соли жирных кислот. Затем к еще горячей жидкости прибавляют поваренную соль – «высаливают» натриевое мыло.



При взаимодействии магниорганических соединений с диоксидом углерода образуются соли карбоновых кислот. Эти соли превращают в соответствующие карбоновые кислоты действием более сильной кислоты, чем получаемая карбоновая кислота. Часто для этого используют соляную кислоту.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых с использованием необходимых реагентов 2-метилпропановую кислоту можно превратить в следующие соединения: а) этил-2-метилпропаноат; б) метилпропаноилхлорид; в) метилпропанамид; г) метилпропаноат натрия; д) метилпропановый ангидрид.

Задача 2. Ангидриды получают взаимодействием соли карбоновой кислоты с хлорангидридом. Напишите уравнения реакций получения этим методом следующих ангидридов: а) изомасляного; б) изовалерианового; в) бензойного; г) уксусно-пропионового; д) монохлоруксусного.

Задача 3. Покажите, как ведут себя при нагревании щавелевая, малоновая, глутаровая и адипиновая кислоты. Если в их поведении при нагревании имеются различия, предложите объяснение этому факту.

Задача 4. Напишите уравнения реакций взаимодействия метиламина со следующими веществами: а) уксусной кислотой; б) хлорангидридом бензойной кислоты; в) пропионовым ангидридом; г) фталевым ангидридом; д) диэтилоксаламом.

Задача 5. Приведите схемы получения из метилпропионата и необходимых спиртов следующих соединений: а) изопропилового эфира пропионовой кислоты; б) бутилпропионата; в) этилпропионата.

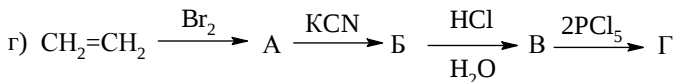
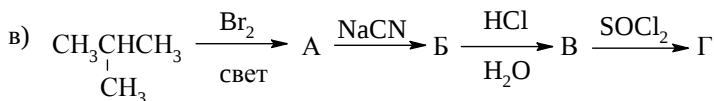
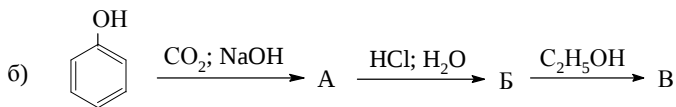
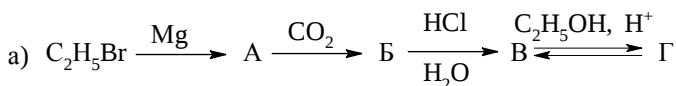
Задача 6. Напишите уравнения взаимодействия хлорангидрида уксусной кислоты с нижеперечисленными реагентами и назовите все образующиеся органические соединения: а) пропанол-2; б) аммиаком; в) диметиламином; г) ацетатом натрия; д) водным раствором бикарбоната натрия; е) *n*-нитрофенолом.

Задача 7. Из бромистого пропила и неорганических реагентов получите пропиловый эфир масляной кислоты.

Задача 8. Какие соединения образуются в реакциях между следующими веществами: а) пропановая кислота и пентахлорид фосфора; б) уксусная кислота и треххлористый фосфор; в) масляная кислота и тионилхлорид; г) щавелевая кислота и пентахлорид фосфора.

Задача 9. Какие существуют способы повышения выхода сложного эфира в этерификации карбоновых кислот?

Задача 10. Определите строение промежуточных и конечных продуктов в следующих превращениях:



Задача 11. Предложите три возможных пути синтеза *трет*-бутилового эфира изомасляной кислоты.

Задача 12. Приведите схему получения ацетата *n*-нитрофенола из бензола, уксусной кислоты и других доступных реагентов.

Задача 13. Напишите схемы получения из этилена и неорганических веществ следующих производных карбоновых кислот: а) этилового эфира пропионовой кислоты; б) амида акриловой кислоты; в) дихлороангидрида бутандиовой кислоты; г) янтарного ангидрида.

Задача 14. Напишите схемы синтеза из толуола следующих соединений:
а) нитрила фенилуксусной кислоты; б) бензамида; в) бензилового эфира *п*-нитрофенилуксусной кислоты; г) бензилбензоата; д) бензилового эфира *м*-нитробензойной кислоты; е) *п*-толилового эфира бензойной кислоты.

Задача 15. Приведите шесть способов получения сложных эфиров и пять способов получения амидов.

Задача 16. Напишите схему синтеза смешанного ангидрида пропионовой и масляной кислот из пропилена.

Задача 17. Приведите схему получения динитрила гексен-3-диовой кислоты из ацетилена и необходимых реагентов.

Задача 18. Напишите схему синтеза диэтилового эфира адипиновой кислоты из этилового спирта (одним из промежуточных продуктов является малоновый эфир).

Задача 19. Предложите схему получения нитрила циклогексен-2-карбоновой кислоты из циклогексанона.

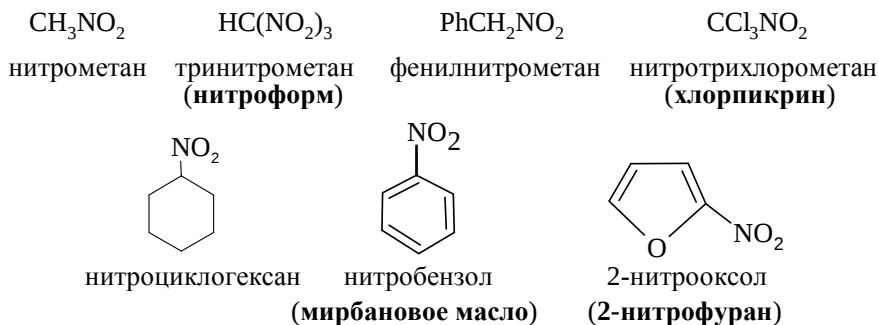
Задача 20. Исходя из циклопропана и других неорганических реагентов, приведите схемы синтеза: а) пропилового эфира изомасляной кислоты; б) глутарового ангидрида.

Задача 21. Процесс переэтерификации катализируется и кислотами, и основаниями. Переэтерификация *трет*-бутилацетата под действием метанола, катализируемая кислотой, приводит к образованию значительного количества метил*трет*-бутилового эфира. Этот эфир не образуется при катализируемой основаниями переэтерификации *трет*-бутилацетата метанолом. Объясните эти результаты.

2.6 НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединения – это производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу ($-\text{NO}_2$).

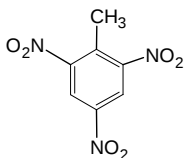
В зависимости от природы углеводородного радикала нитросоединения делятся на алифатические, алициклические, ароматические и гетероциклические.



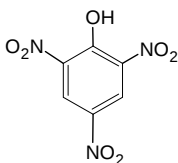
Соединения, содержащие нитрогруппу, очень редко встречаются в природе, едва ли не единственным представителем этого класса веществ является антибиотик *левомецитин*. Однако среди синтетических лекарств вещества, содержащие нитрогруппу, встречаются довольно часто.

Алифатические нитросоединения используют как растворители в лакокрасочной промышленности, в производстве полимеров, для очистки минеральных масел и др. Нитросоединения находят широкое применение в органическом синтезе. Они используются в производстве синтетических красителей, полимеров, моющих препаратов и ингибиторов коррозии, пластификаторов и модификаторов полимеров, пигментов. Ряд нитросоединений находит применение в качестве биологически активных веществ. На их основе созданы инсектициды, фунгициды, гербициды и лекарства.

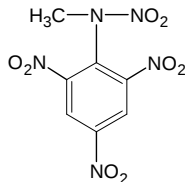
Полинитросоединения, особенно ароматические, применяют в качестве взрывчатых веществ.



2,4,6-тринитротолуол
(тротил)



2,4,6-тринитробензол
(пикриновая кислота)



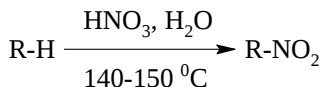
N-метил-N-нитро-2,4,6-тринитро-
бензенамин (тетрил)

2.6.1 Способы получения

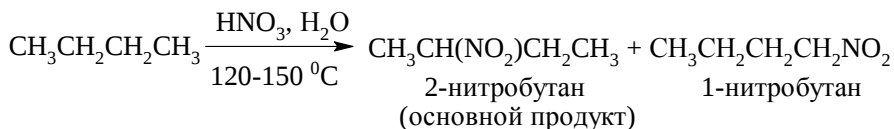
1. Прямое нитрование

Основным промышленным способом получения нитросоединений является прямое нитрование углеводородов. В качестве нитрующих агентов используют азотную кислоту различной концентрации (от разбавленной до 100%), смеси азотной и серной кислот (нитрующая смесь), оксиды азота, ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, смеси H_2SO_4 с солями NaNO_3 , NH_4NO_3 . В промышленности нитроалканы (в основном низшие) получают жидкофазным (реакция Коновалова) или парофазным (метод Хэсса) нитрованием алканов.

Нитрование алканов в жидкой фазе осуществил М.И. Коновалов (1899 г.) при нагревании алканов с 10-25 %-ной азотной кислотой в запаянных ампулах при 140-150 °С.

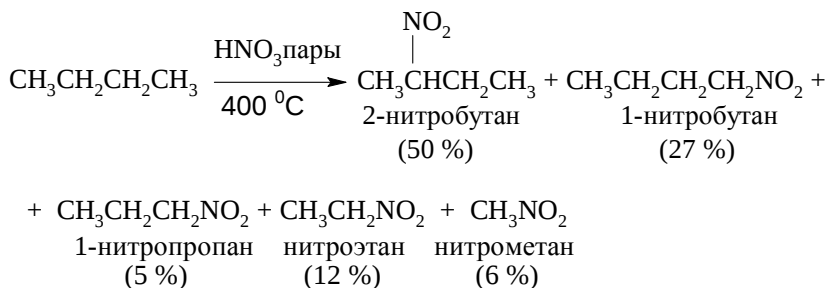


В промышленности жидкофазное нитрование проводят разбавленной азотной кислотой при нормальном давлении и температуре до 200 °С или оксидами азота.



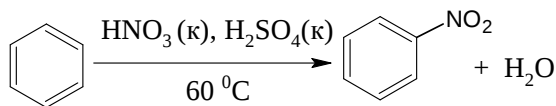
Парафазное нитрование в промышленности осуществляют 40-70 %-ной азотной кислотой или диоксидом азота при кратковременном нагревании до 350-500 °С.

В процессах высокотемпературного газофазного нитрования алканов получают также низшие нитроалканы, образующиеся в результате деструкции углеродной цепи. Удлинение цепи углеводорода способствует более значительной деструкции.

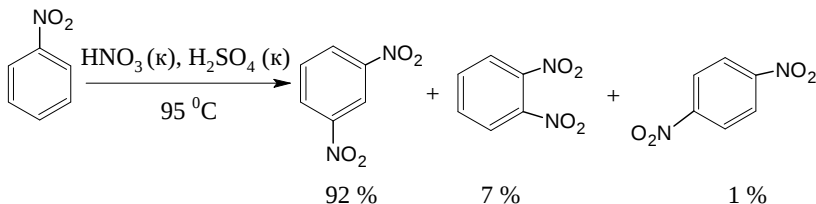


Главной нежелательной реакцией во всех процессах нитрования является окисление алканов азотной кислотой или диоксидом азота. Вследствие этого выход по азотной кислоте довольно низкий (50-80 %). В продуктах окисления обнаружены альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и др. Окислительные процессы усиливаются с повышением температуры. Поэтому для каждого углеводорода имеется оптимальная температура нитрования, дающая лучший выход нитросоединений.

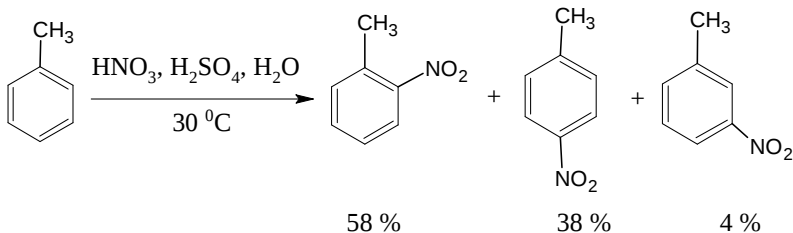
Важнейшим способом получения ароматических нитросоединений является их нитрование в условиях электрофильного замещения.



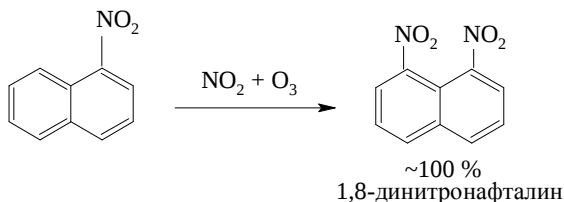
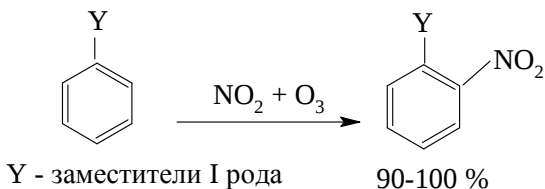
Условия проведения реакции нитрования варьируются в зависимости от реакционной способности ароматического субстрата. Нитрование ароматических соединений, содержащих в ядре электроноакцепторные заместители, ведут в более жестких условиях, применяя нитрующие смеси с малым содержанием воды. При этом преимущественно образуется *м*-изомер. Так, нитрование нитробензола происходит при температуре 95 °С и основным продуктом реакции является 1,3-динитробензол.



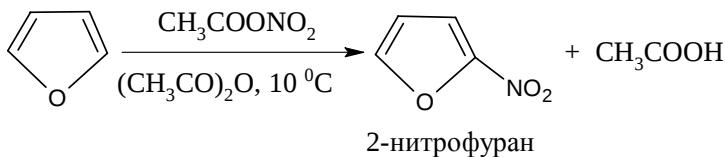
Нитрование производных бензола, содержащих электронодонорные заместители, проводят более мягкими нитрующими агентами (разбавленная азотная кислота, смесь азотной и уксусной кислот) при более низких температурах. При этом преимущественно образуется смесь *о*- и *п*-изомеров. Так, толуол нитруют смесью азотной (30 %) и серной (65 %) кислот при температуре 30 °С.



Значительно более экономичным и перспективным представляется опробованный в промышленности процесс **Kyodai-Nitration** (Япония), в котором нитрование осуществляется диоксидом азота с озоном или кислородом в присутствии FeCl_3 , цеолитов и др. Метод отличается хорошей региоселективностью, высокими выходами, мягкими условиями реакций ($0 \div 10^\circ\text{C}$), легкостью выделения продуктов.



Чувствительные к сильным кислотам гетероароматические соединения, например, фуран, нитруют ацетилнитратом.



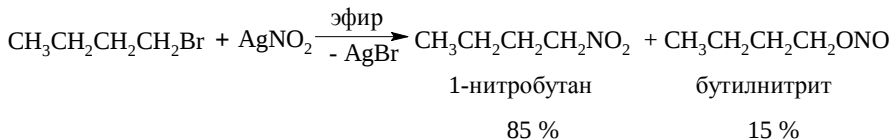
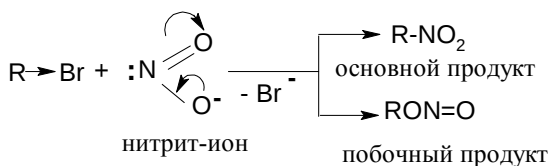
2. Алкилирование нитритов

Наиболее общим лабораторным методом получения нитроалканов является реакция нуклеофильного замещения галогена

нитрит-ионом, открытая В. Мейером в 1872 году. Метод пригоден для получения первичных и вторичных нитроалканов. Третичные алкилгалогениды подвергаются элиминированию под действием нитрит-иона и выхода третичных нитроалканов не превышают 5-10 %. Для получения нитроалканов используют только алкилбромиды и алкилиодиды, а в качестве нитрующих агентов – нитриты серебра и щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях.



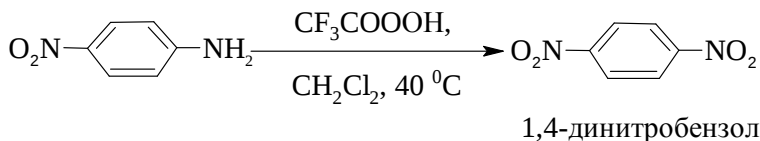
Поскольку нитрит-ион является анионом с двойственной реакционной способностью (амбидентный анион с двумя реакционными центрами), в качестве побочного продукта в таких реакциях образуются эфиры азотистой кислоты (нитриты).



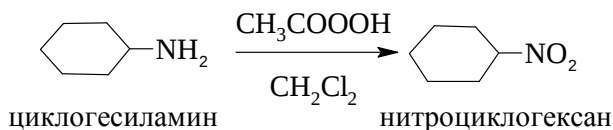
3. Окисление аминов

Аминогруппа может быть превращена в нитрогруппу действием различных окислителей. Нитроарены получают окислением первичных ароматических аминов с помощью трифторопер-

уксусной кислоты в хлористом метиле. Окисление аминогруппы до нитрогруппы имеет значение для синтеза нитросоединений, содержащих в *о*- и *п*-положениях другие электроноакцепторные группировки, например, для получения орто- и парадинитробензола.

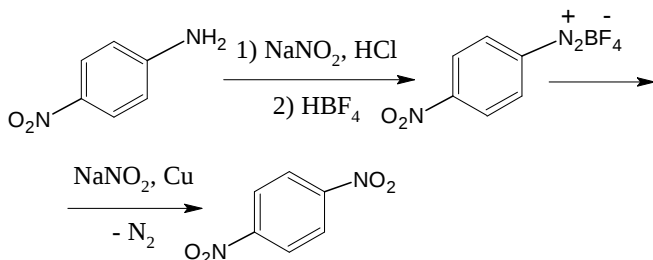


Перокислоты можно использовать и для окисления первичных аминов алициклического ряда.



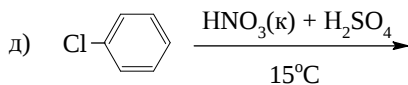
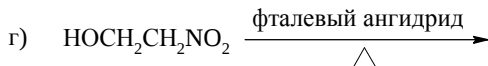
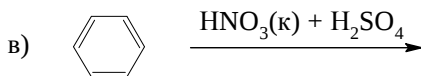
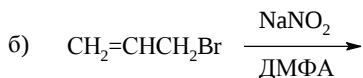
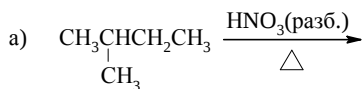
4. Замещение диазогруппы на нитрогруппу

Ароматические нитросоединения могут быть получены также замещением диазогруппы по реакции Зандмейера. Реакцию проводят, добавляя твердый тетрафторборат аренадизония к раствору нитрита натрия, в котором суспензирован медный порошок. Этот способ позволяет ввести нитрогруппу в такие положения ароматического ядра, которые недоступны для прямого нитрования.



ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите следующие реакции и назовите нитросоединения, являющиеся продуктами приведенных реакций:



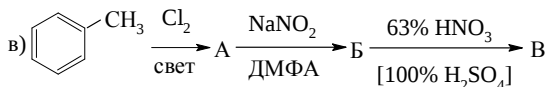
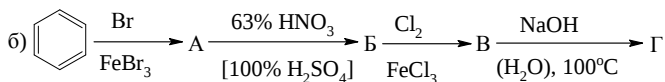
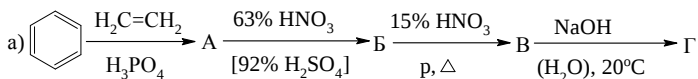
Задача 2. Назовите нитросоединения, которые образуются при нитровании пропана и изобутана по реакции Коновалова. Каковы условия проведения этих реакций? Почему в данном случае нельзя применять концентрированную азотную кислоту?

Задача 3. Как можно получить фенилнитрометан и *орто*- или *пара*-нитротолуолы из толуола? Какие вещества получают при восстановлении этих соединений?

Задача 4. Напишите схему нитрования бензола нитрующей смесью (63%-ная HNO_3 + 100%-ная H_2SO_4). Рассмотрите механизм этой реакции. Ответьте на следующие вопросы: а) почему 63%-ная азотная кислота не нитрует бензол в отсутствие серной кислоты? б) почему бензол практически не нитруется в присутствии разбавленной серной кислоты? в) почему нитроний-катион (NO_2^+) является электрофилом и реагирует с бензолом, а катион аммония (NH_4^+) такими свойствами не обладает?

Задача 5. Какие нитрующие средства применяются для введения нитрогруппы в ароматическое ядро? Какие из них наиболее целесообразно использовать для нитрования каждого из приведенных соединений: а) 1,3,5-триметилбензола; б) 2,4-динитротолуола; в) бензойной кислоты; г) метоксибензола? Приведите схемы реакций. Назовите образующиеся продукты.

Задача 6. Назовите соединения, образующиеся в ходе протекания следующих превращений:



Задача 7. Приведите 2 способа синтеза 1,2-динитробензола, используя бензол и другие неорганические реагенты.

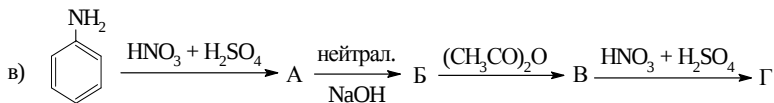
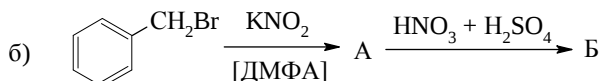
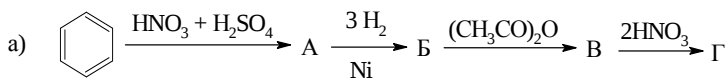
Задача 8. Предложите схему получения 3,5-динитрохлорбензола из толуола и неорганических реактивов, используя на одной из стадий перегруппировку Гофмана.

Задача 9. Предложите путь превращения бензола в 1-бromo-5-нито-2-этилбензол.

Задача 10. Исходя из бутановой кислоты и используя любые необходимые неорганические реактивы, напишите схему синтеза нитропропана.

Задача 11. Приведите схемы получения из бензола следующих соединений: а) *m*-нитрохлорбензола (1-нито-3-хлорбензола); б) 1,4-дибромо-2-нитробензола; в) 1-бromo-3,5-динитробензола; г) 3-нитробензенсульфоновой кислоты.

Задача 12. Завершите следующие уравнения реакций. Напишите структурные формулы всех промежуточных и конечных соединений.



Задача 13. Приведите схему синтеза 1,3,5-тринитробензола из толуола и необходимых неорганических реагентов.

Задача 14. Предложите 2-3 способа превращения бензола в 2,4-динитрофенол.

Задача 15. Напишите реакции синтеза 3-нитропропена-1 из пропилена.

Задача 16. Исходя из толуола, предложите способы получения: а) 4-нитробензойной кислоты; б) 4-бромфенилнитрометана; в) 3-аминобензойной кислоты; г) 2,6-динитротолуола.

Задача 17. Приведите схемы синтеза всех изомерных моонитробензофенонов из бензола, толуола и неорганических реагентов.

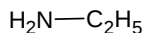
Задача 18. Как можно синтезировать 3-нитрогексен-2, исходя из 1-нитробутана и уксусного альдегида?

Задача 19. Исходя из бензола и используя любые необходимые неорганические реагенты, предложите схемы синтеза перечисленных ниже продуктов: а) 1-бromo-2,4-динитробензола; б) 1-бromo-2,5-динитробензола; в) 1-бromo-2,6-динитробензола; г) 1,4-динитробензола.

2.7 АМИНЫ

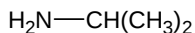
Имеются два подхода к определению аминов как отдельного класса органических соединений. Во-первых, их можно рассматривать как производные аммиака, у которого один, два или три атома водорода замещены на алкильные, арильные и гетерильные радикалы. В зависимости от степени замещения различают первичные, вторичные и третичные амины. Во-вторых, амины можно также рассматривать (как и все остальные классы) как производные углеводородов, в которых атом водорода замещен на первичную (NH_2), вторичную (NHR или $\text{NHA}r$) или третичную (NR_2 , $\text{NRA}r$, NAr_2) аминные группы. В зависимости от природы радикалов или углеводородов амины подразделяются также на алифатические, ароматические и гетероциклические. По числу аминогрупп они бывают моно- и полиамины, например, диамины.

Первичные амины



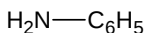
этанамин

(этиламин)



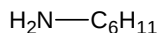
пропанамин-2

(изопропиламин)



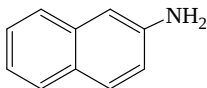
бензенамин

(анилин,
фениламин)



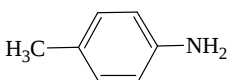
циклогексанамин

(циклогексиламин)



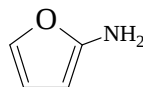
нафталинамин-2

(нафтил-2-амин)



4-метилбензенамин

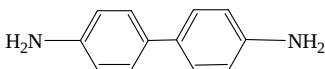
(*n*-толуидин)



оксоламин-2

фуранамин-2

(фурил-2-амин)



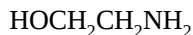
4-(4-аминофенил)бензенамин

(бензидин)



гександиамин-1,6

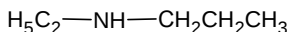
(гексаметилендиамин)



2-аминоэтанол

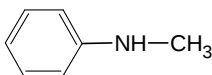
(моноэтаноламин)

Вторичные амины



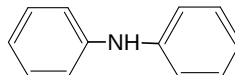
N-этилпропанамин-1

(*n*-пропилэтиламин)



N-метилбензенамин

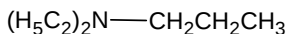
(N-метиланилин,
метилфениламин)



N-фенилбензенамин

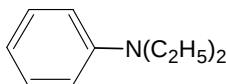
(дифениламин)

Третичные амины



N,N-диэтилпропанамин-1

(*n*-пропилдиэтиламин)



N,N-диэтилбензенамин

(N,N-диэтиланилин,
фенилдиэтиламин)

Амины являются наиболее распространенными в природе и важными из азоторганических соединений. Аминогруппы входят в состав молекул аминокислот, а последние составляют основу белков, т.е. имеют исключительное значение в биологии. Многие амины обладают высокой биологической активностью и некоторые из них используются в качестве лекарственных препаратов.

К аминам относятся также некоторые из витаминов, например, витамин В₁. В табаке содержится алкалоид **никотин**, вызывающий болезненную привычку курить.

Амины являются промежуточными соединениями в производстве красителей, пестицидов, полимеров (полиамиды, полиуретаны), ингибиторов коррозии, ПАВ, ускорителей вулканизации, антиоксидантов и др.

Алифатические амины поражают нервную систему, вызывают нарушения функций печени и развитие дистрофии. Ароматические амины способствуют образованию метгемоглобина, угнетающего центральную нервную систему. Некоторые ароматические амины являются канцерогенами, вызывающими раковые заболевания.

2.7.1. Получение аминов

Существует большое число разнообразных методов получения аминов. Из этого множества методов рассмотрены наиболее общие и важные из них. Они различаются областью своего применения, доступностью и количеством побочных продуктов.

Алифатические амины получают, в основном, алкилированием аммиака или первичных, вторичных аминов алкилгалогенидами или лучше, спиртами, восстановлением азотсодержащих соединений – иминов, оксимов, амидов, нитрилов, нитросоединений.

Ароматические амины получают, главным образом, восстановлением легкодоступных нитросоединений.

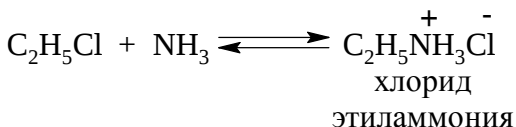
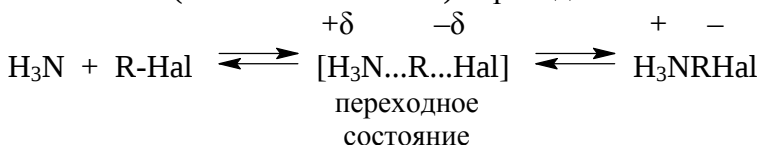
1. Прямое алкилирование аммиака и аминов

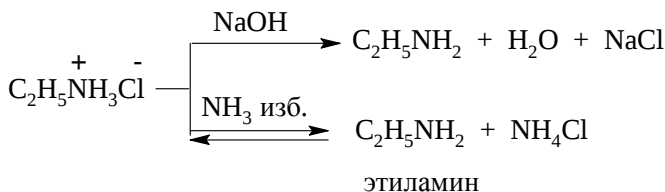
Алкилирование – классический метод получения аминов, несколько осложняющийся образованием ди- и триалкилзамещенных аминов. В качестве алкилирующих реагентов чаще всего используют алкилгалогениды и спирты.

а) Алкилирование аммиака и аминов алкилгалогенидами (аммонолиз и аминолиз алкилгалогенидов).

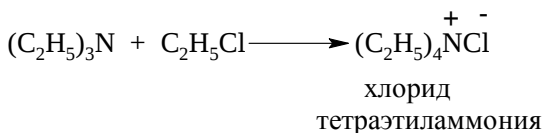
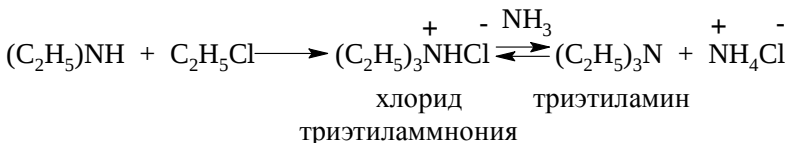
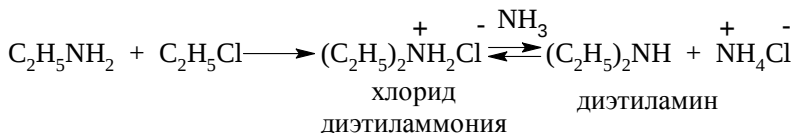
Амины получают при взаимодействии алкилгалогенидов с аммиаком. Эта реакция, открытая А. Гофманом в 1849 г, является наиболее простым методом синтеза первичных, вторичных и третичных аминов, а также солей тетраалкиламмония. Лучшие результаты получаются при алкилировании первичными галогенопроизводными. Насыщенные третичные алкилгалогениды часто претерпевают дегидрогалогенирование.

Реакция алкилгалогенидов с аммиаком или аминами относится к процессам бимолекулярного нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода, в которых аммиак или амин играют роль нуклеофильного агента. При этом вначале образуется аммониевая соль алкиламина, которую действием щелочи или избытка аммиака (или избытка амина) переводят в алкиламин.





Первоначально образующийся моноалкиламин является более сильным нуклеофилом, чем аммиак и при взаимодействии с алкилгалогенидом образует аммониевую соль вторичного амина, который далее превращается во вторичный амин. Этот процесс может продолжаться далее, приводя к третичному амину и даже к соли тетраалкиламмония.



Соотношение образующихся продуктов реакции зависит от соотношения исходных реагентов. Увеличение количества алкилгалогенида способствует росту доли третичного амина и четвертичной аммониевой соли, в то время как избыток аммиака приводит к преимущественному образованию смеси первичного и вторичного аминов. Однако даже при большом избытке аммиака

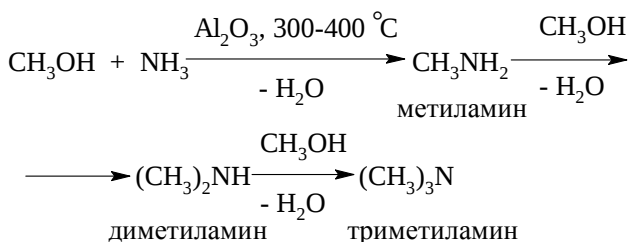
реакцию невозможно остановить на стадии образования только первичного амина.

Таким образом, прямое алкилирование аммиака оказывается малоудовлетворительным лабораторным методом для получения индивидуальных аминов.

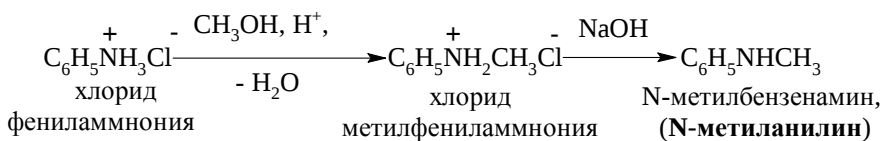
б) Алкилирование аминов спиртами.

В промышленности алкилирование аммиака в большинстве случаев проводится спиртами в присутствии катализаторов дегидратации (Al_2O_3 , SiO_2 , ThO_2 , алюмосиликаты) при 300-500 °C и 10-200 атм. При этом образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов. Разделение смеси осуществляется фракционной перегонкой. Этот метод применяется для производства низших алифатических аминов.

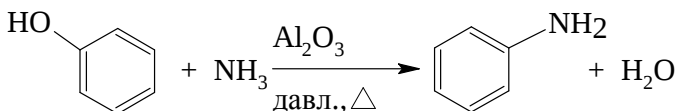
В промышленности метил-, диметил- и триметиламины получают из метанола и аммиака. При этом образуется смесь трех аминов, где значительно преобладает метиламин.



При использовании вместо аммиака первичных или вторичных аминов получаются вторичные и третичные амины. Этот метод, называемый аминотризом, применяют для производства N-алкил и N,N-диалкиланилинов и алкилирование проводят в присутствии кислот.

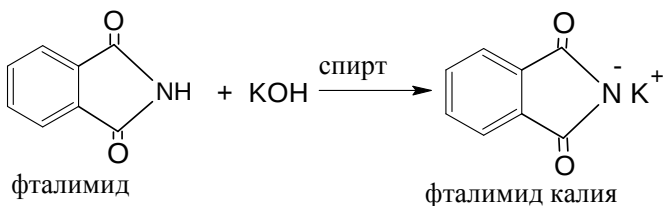


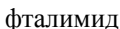
Разработан способ получения анилина взаимодействием фенола с аммиаком. Процесс проводят при 300-600 °С и давлении выше 10 атм. в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора Al_2O_3 .



2. Непрямое алкилирование. Синтез первичных аминов по Габриэлю (1879 г.)

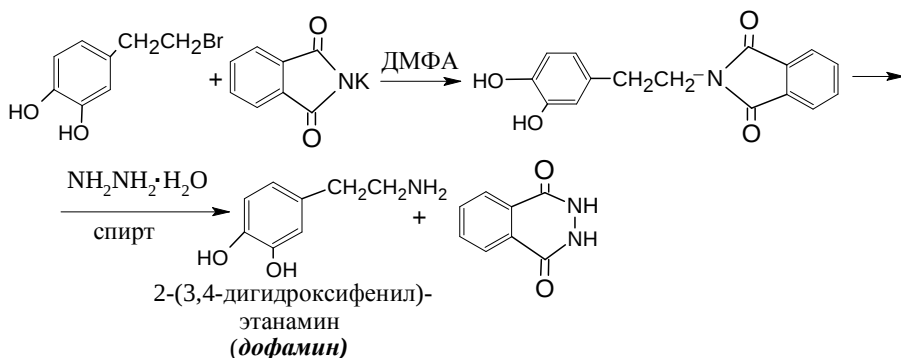
Этот метод позволяет получать первичные амины с хорошими выходами. В основе метода лежит реакция алкилирования фталимида калия с последующим расщеплением образующегося N-алкилфталимида.




$$\text{Phthalimide-NR} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Phthalazine} + \text{RNH}_2$$

первичный
амин

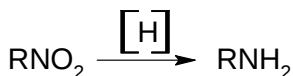
- 199 -



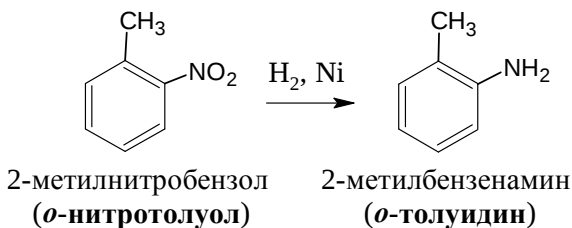
3. Восстановление азотсодержащих соединений

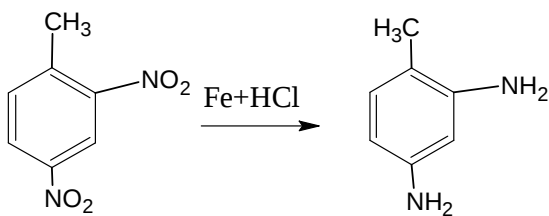
а) Восстановление нитросоединений.

Алифатические и ароматические нитросоединения восстанавливаются с образованием первичных аминов. Этот метод широко применяется для получения первичных ароматических аминов, в частности анилина, т.к. ароматические нитросоединения более доступны по сравнению с алифатическими.



Нитросоединения можно восстановить двумя путями: каталитическим гидрированием водородом (катализаторы – Ni, Pt, Pd) и химическим восстановлением металлами (Fe, Sn) в соляной кислоте.





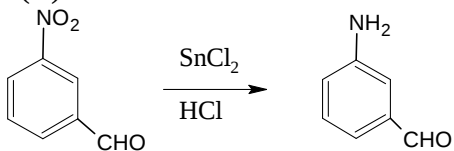
4-метил-1,3-динитробензол 4-метилбензендиамин-1,3

Если необходимо восстановить лишь одну из нескольких имеющихся в соединении нитрогрупп, то используют гидросульфид натрия или аммония.



3-нитробензенамин

При восстановлении нитросоединений, содержащих и другие функциональные группы, способные к восстановлению, используют хлорид олова (II).

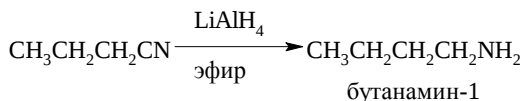
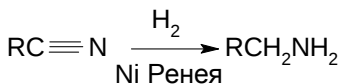


3-аминобензен-
карбальдегид

б) Восстановление нитрилов.

Нитрилы могут быть восстановлены до первичных аминов водородом в присутствии катализаторов Ni, Pt, Pd, а также

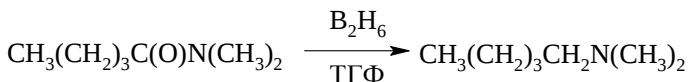
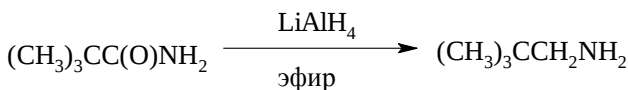
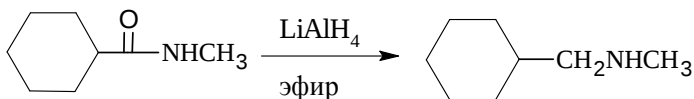
действием тетрагидроалюминатом лития (LiAlH_4) или диборана (B_2H_6).



Этот метод применяется, главным образом, для производства высших алифатических аминов нормального строения.

в) Восстановление амидов.

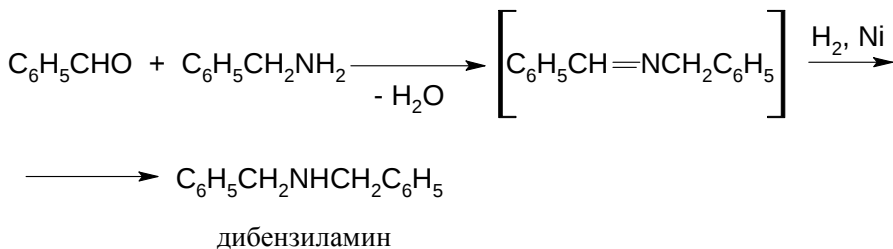
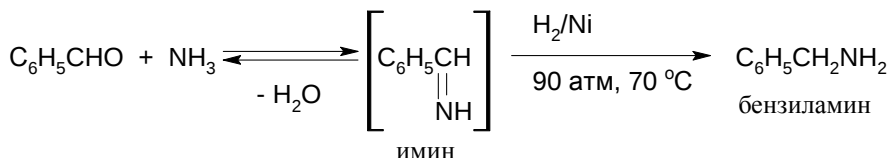
Амиды, как и другие азотсодержащие функции, восстанавливаются до аминов. Для восстановления амидов используют алюмогидрид лития или диборан. Восстановление дибораном предпочтительнее для N,N-диалкиламидов.



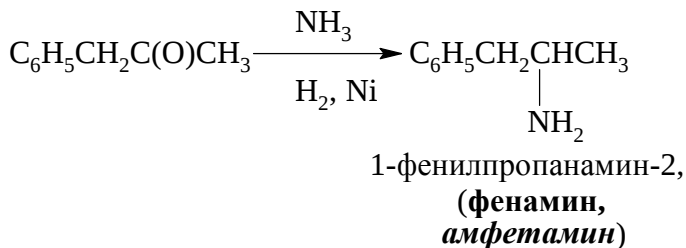
г) Восстановление иминов. Восстановительное аминирование карбонильных соединений.

Имины, образующиеся при взаимодействии альдегидов и кетонов с аммиаком и первичными аминами, восстанавливаются до

первичных и вторичных аминов в присутствии обычных катализаторов гетерогенного гидрирования. Эту реакцию обычно проводят в одну стадию, восстанавливая смесь карбонильного соединения и аммиака (или первичного амина) водородом под давлением над никелем Ренея. Этот процесс обычно называют восстановительным аминированием карбонильных соединений.



Восстановительное аминирование широко применяется в промышленности для синтеза различных первичных аминов, особенно в фармакологии – для получения биологически активных аминов.



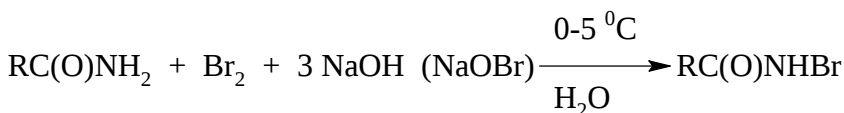
4. Гипогалогенирование амидов карбоновых кислот. Перегруппировка Гофмана

Амиды алифатических и ароматических карбоновых кислот реагируют со щелочными растворами хлора и брома, образуя первичные амины.

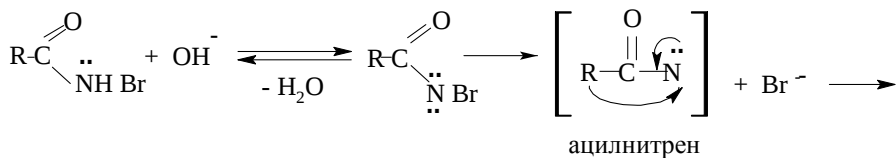


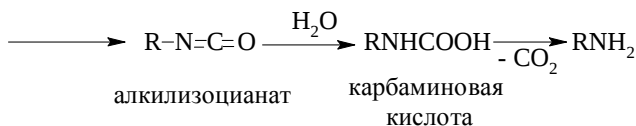
В ходе реакции углеродная цепь укорачивается на один атом углерода. Процесс протекает с перегруппировкой, поскольку группа, связанная с атомом углерода карбонильной группы в амиде, оказывается связанной с атомом азота в конечном соединении. Эта реакция, которая была открыта в 1881 г. А. фон Гофманом, получила название перегруппировки Гофмана.

Предполагается, что реакция протекает в несколько стадий. На первой стадии первичные и вторичные амиды в очень мягких условиях взаимодействуют с гипогалогенитами (NaOCl , NaOBr) с образованием N-галогеноамидов.

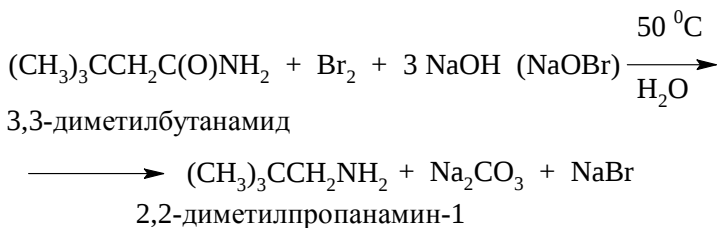


Далее в присутствии избытка щелочи N-галогеноамиды подвергаются перегруппировке Гофмана.



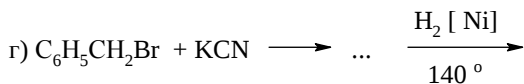
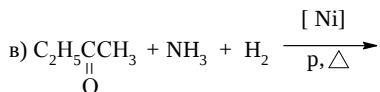
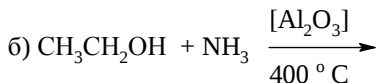
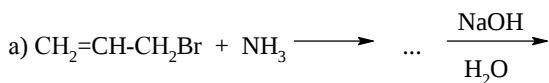


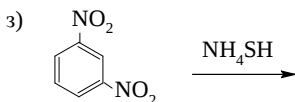
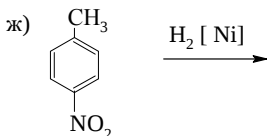
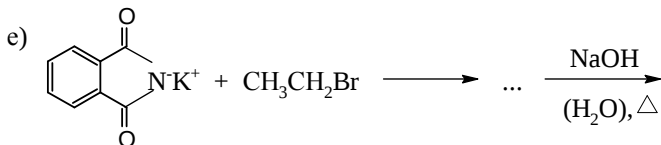
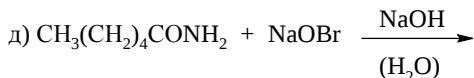
Перегруппировка Гофмана дает хорошие результаты и при получении первичных аминов с сильно разветвленным радикалом.



ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите уравнения следующих реакций и назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК:





Задача 2. Приведите схемы синтеза *n*-пропиламина из следующих соединений: а) 1-бромпропана; б) пропанола-1; в) пропаналя; г) 1-нитропропана; д) нитрила пропионовой кислоты; е) этилового спирта; ж) бутанола-1.

Задача 3. Исходя из бензола, толуола и спиртов, содержащих не более четырех атомов углерода, и используя любые необходимые неорганические реагенты, напишите все стадии синтезов следующих соединений: а) изопропиламина; б) пентанамина-1; в) *n*-толуидина (4-метилбензенамина), г) *m*-нитроанилина (3-нитробензенамина); д) 1-фенилэтанамина-1; е) 2-фенилэтанамина-1; ж) *m*-броманилина (3-хлорбензенамина); з). *N*-этиланилина; и) 2,4-динитроанилина; к) 4-(нитрофенил)метанамина.

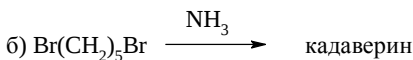
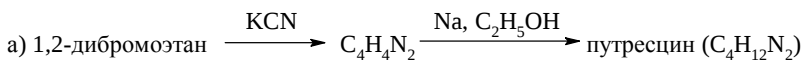
Задача 4. Покажите, как бензиламин можно получить из следующих соединений: а) нитрила бензойной кислоты; б) бензамида; в) бензилбромид; г) бензальдегида; д) фенилнитрометана; е) фенилацетамида.

Задача 5. Исходя из органического соединения, содержащего не более четырех атомов углерода и используя любые неорганические реактивы, приведите схемы синтеза следующих соединений: а) пентанамина-1; б) гександиамина-1,6; в) диизопропиламина; г) дипропиламина; д) изопропилметилэтиламина.

Задача 6. Напишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить приведенные ниже превращения:

- а) ацетон $\rightarrow$ изопропиламин;
- б) этилен $\rightarrow$ пропанами-1;
- в) пентановая кислота $\rightarrow$ бутанами-1;
- г) пентановая кислота $\rightarrow$ пентанами-1;
- д) пропанол-1 $\rightarrow$ этиламин;
- е) этилен $\rightarrow$ бутандиами-1,4;
- ж) циклогексанон $\rightarrow$ циклогексиламин.

Задача 7. Основываясь на следующих схемах синтеза, определите структуры путресцина и кадаверина, встречающихся в гниющем мясе:



Задача 8. Осуществите следующие превращения:

- а) толуол $\rightarrow$ 4-метилбензендиамин-1,3;
- б) нитробензол $\rightarrow$ 3-аминофенол;
- в) нитробензол $\rightarrow$ бензендиамин-1,4;
- г) толуол $\rightarrow$ 4-аминобензойная кислота.

Задача 9. Из бензола получите 1-(4-толил)этанами-1.

Задача 10. Предложите схему синтеза циклогексил(циклогексилметил)-амина из бромциклогексана и неорганических реагентов.

Задача 11. Приведите возможные пути синтеза *трет*-бутиламина из подходящих реагентов (4-5 методов). Отметьте наиболее удобные и эффективные из них.

Задача 12. Исходя из ацетилена и других необходимых реагентов, предложите схемы синтеза следующих аминов: а) этиламина; б) триэтиламина; в) метиламина; г) бутанамина-2; д) пропанамина-1; е) гексанамина-3?

Задача 13. Напишите схему получения 3,5-дихлороанилина из анилина и неорганических реагентов.

Задача 14. Приведите схему синтеза этил*трет*.бутиламина из 3,3-диметилбутанона-2 и любых неорганических реактивов, используя перегруппировку Бекмана.

Задача 15. Исходя из толуола и любых алифатических реагентов, приведите схемы получения следующих аминов: а) бензиламина; б) *n*-толуидина (4-метилбензенамина), в) анилина; г) 1-(4-метилфенил)этанамина-1.

Задача 16. Предложите схемы синтеза следующих аминов: а) изопропиламина из уксусной кислоты; б) пентанамина-3 из пропионовой кислоты; в) 4-амино-N,N-диэтиланилина (N,N-диэтил-4-аминобензенамина) из анилина, г) 2-метилпентанамина-1 из пропионового альдегида; д) циклопентилметанамина из цикlopentана, е) *n*-фенилендиамина (бензендиамина-1,4) из *n*-нитротолуола; ж) изопропиламина из пропанола-1.

Задача 17. Как можно превратить этанол в бутанамин-2, свободный от примесей других аминов?

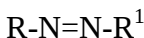
Задача 18. Напишите схемы синтеза анилина из толуола и неорганических реактивов.

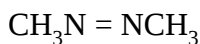
Задача 19. Предложите схему синтеза (3-хлороциклогексил)метанамина из циклогексанола.

Задача 20. Напишите схемы синтеза из пентанона-3 следующих аминов: а) пентанамина-3; б) этилпропиламина; в) этиламина. Все три синтеза должны включать общее промежуточное соединение.

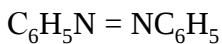
2.8 АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Азосоединениями называются вещества, содержащие азогруппу --N=N-- , связанную с двумя углеводородными радикалами. В зависимости от строения углеводородного радикала различают алифатические, ароматические и смешанные азосоединения.

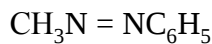




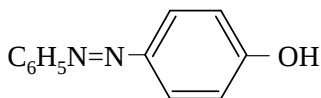
азометан



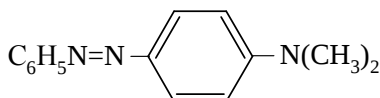
азобензол



метилазобензол
(метаназобензол)

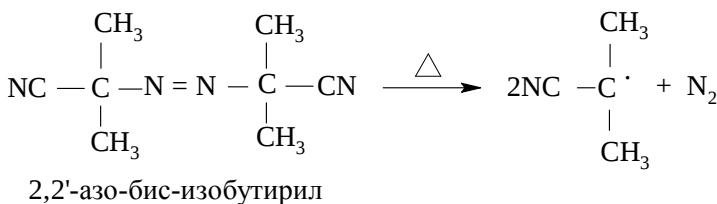


4-(фенилазо)бензол
(4-гидроксиазобензол)



N,N-диметил-4-(фенилазо)бензенамин
[4-(диметиламино)азобензол]

Азосоединения открыты в 1834 году Э. Мичерлихом, получившим их восстановлением нитробензола в щелочной среде. Алифатические азосоединения при нагревании распадаются с выделением азота и образованием свободных радикалов, благодаря чему применяются как инициаторы свободнорадикальных реакций.

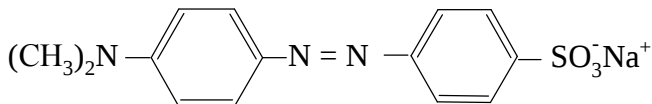


Ароматические азосоединения устойчивы и в зависимости от структуры молекулы могут быть окрашены в желтый, оранжевый, красный, синий и зеленый цвета. Благодаря своей окраске и способности придавать окраску другим материалам азосоединения широко применяются в качестве красителей.

Многие ароматические азосоединения при действии кислот и оснований изменяют свою окраску в определенном интервале pH

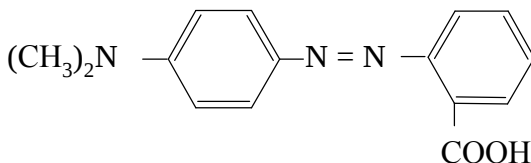
среды, благодаря чему используются в аналитической химии как индикаторы.

Метилловый оранжевый (метилоранж):



4-[4-(диметиламино)фенилазо]бензенсульфонат натрия

Метилловый красный:



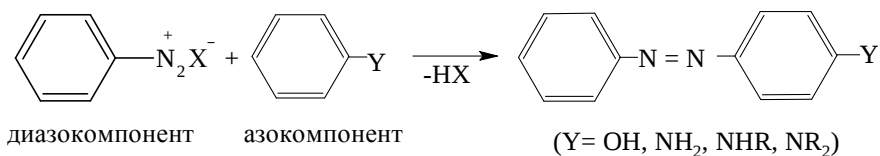
2-[4-(диметиламино)фенилазо]бензенкарбоновая кислота

Они имеют красную и желтую окраску в кислой и щелочной средах. Интервал перехода окраски в рН составляет 3.1-4.4 и 4.4-6.2, соответственно.

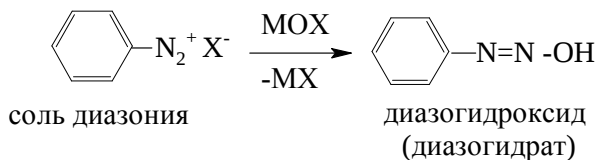
2.8.1 Получение азосоединений

1. Реакция азосочетания

Основным способом получения ароматических азосоединений является реакция азосочетания, которая заключается во взаимодействии солей диазония с фенолами и ароматическими аминами. Реакция протекает по механизму электрофильного замещения. Соль диазония (электрофильный реагент) в этой реакции называется диазосоставляющим, а фенол или амин (ароматический субстрат) – азосоставляющим азосоединения.



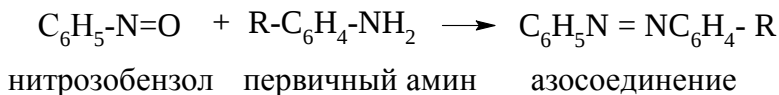
Азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде (рН 8-10). При этих значениях рН фенол превращается в феноксид-ион, анионный центр которого является одним из самых сильных электронодоноров и соответственно активаторов бензольного кольца по отношению к электрофильной атаке. При более высоких значениях рН соль диазония превращается в диазогидроксид (диазогидрат), который уже не проявляет свойств электрофильной частицы, следовательно, не вступает в реакцию азосочетания.



Азосочетание с ароматическими аминами проводят в слабокислой среде в более широком интервале рН=4-6.

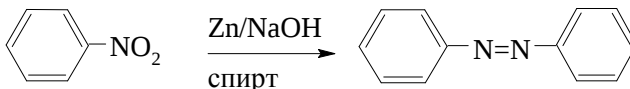
2. Конденсация нитрозосоединений с первичными аминами

Этим методом можно также получать несимметричные ароматические азосоединения.

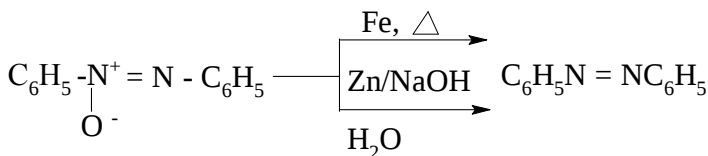


3. Восстановление нитро- и азоксисоединений

Восстановление нитробензола цинком в спиртовом растворе едкого натра дает азобензол.

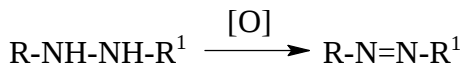


Азобензол можно получить также восстановлением азоксибензола.



4. Окисление 1,2-дизамещенных гидразинов

Этот метод более пригоден для получения алифатических смешанных азосоединений. В качестве окислителей используют оксид ртути (II), дихромат калия и кислород воздуха.

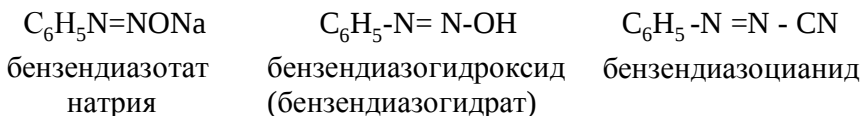
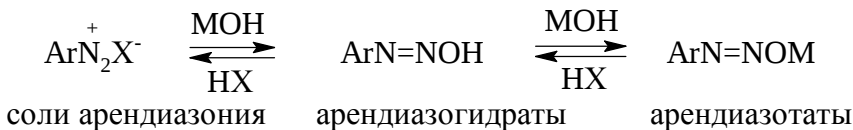


При окислении 1,2-дизамещенных гидразинов кислородом воздуха образуется пероксид водорода, поэтому этот процесс представляет собой один из методов его синтеза в промышленности.

2.9. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

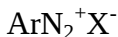
К диазосоединениям относятся вещества, содержащие группировки $-\text{N}=\text{N}-$ или $-\text{N}^+\equiv\text{N}:$, которые связаны с одним углеводородным радикалом. Вообще диазосоединениями называют раз-

личные по строению, но легко взаимопревращающиеся соединения: соли диазония, диазогидроксиды (диазогидраты), диазотаты (соли последних), диазоцианиды и другие подобные соединения.



1. *Ароматические соли диазония и их получение*

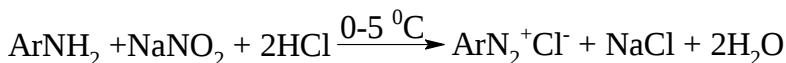
Из диазосоединений в практическом отношении более значимыми являются ароматические соли диазония. Им приписывают ионное строение с делокализованным катионом арендиазония:



где X^- - анион сильной кислоты Cl^- , Br^- , HSO_4^- или комплексный анион - BF_4^- , SnCl_6^- , ZnCl_3^- , FeCl_4^- и т.д.

Соли арендиазония получают реакцией диазотирования – взаимодействием первичных ароматических аминов с азотистой кислотой. Эта реакция была открыта в 1858 г. П.Гриссом и сразу

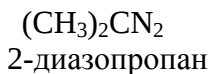
приобрела огромное значение в синтезе ароматических соединений.



Согласно приведенному уравнению для диазотирования требуется два эквивалента соляной кислоты. Фактически же минеральную кислоту берут в количестве не менее трех эквивалентов, чтобы по окончании реакции pH не превышало 0.5-1.5. Наличие кислой среды необходимо для того, чтобы подавить побочные реакции. Диазотирование - экзотермическая реакция, а соли ареназона термически малоустойчивы, поэтому диазотирование проводят при охлаждении, поддерживая температуру 5-10 °С. Преимущественно при диазотировании водный раствор нитрита натрия медленно прибавляют к сильно охлажденной мелко-дисперсной взвеси амина в водной кислоте. Амины с низкой основностью диазотируют в концентрированной серной кислоте, что способствует образованию более сильного электрофила – нитрозил катиона.

Ароматические соли диазона - неустойчивые соединения, в сухом виде взрывчатые вещества, поэтому чаще всего их получают в водных растворах и сразу же используют для дальнейших превращений.

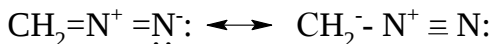
2. Алифатические диазосоединения и методы их синтеза



Соли алкандиазона очень нестабильны, самопроизвольно разлагаются уже при -100 °С.

Более стабильны диазоалканы, которые формально можно рассматривать как внутренние соли алкандиазона. Строение

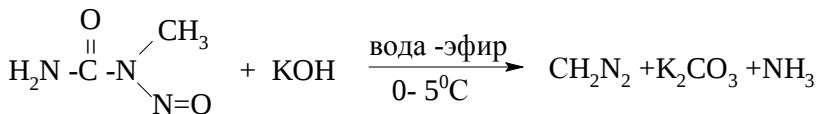
алифатических диазосоединений может быть выражено общей формулой: $R_2C=N^+=N^-$, в которой отрицательный заряд распределен между концевым атомом азота и углерода в результате мезомерного эффекта



Предложено несколько методов получения алифатических диазосоединений:

а) Щелочное расщепление N-метил-N-нитрозоамидов.

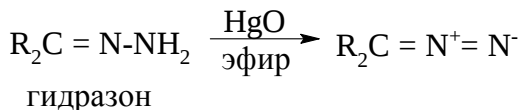
В настоящее время лучшим способом получения диазометана (один из важнейших диазоалканов) остается метод расщепления щелочью N-метил-N-нитрозоамидов органических кислот, в частности, расщепление N-метил-N-нитрозоомочевины, предложенное Ф.Ардтом (1930 г.).



N-метил-N-нитрозоомочевина

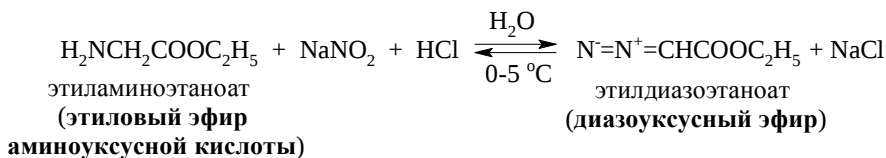
б) Окисление гидразонов.

Диазоалканы могут быть получены окислением соответствующих гидразонов желтым оксидом ртути или тетраацетатом свинца.



в) Диазотирование первичных аминов.

Замещенные диазоалканы получают прямым диазотированием первичных аминов, имеющих акцепторные группы.



Диазоэфиры и диазокетоны гораздо стабильнее диазоалканов и легко выделяются в индивидуальном виде.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Напишите уравнения реакций получения диазосоединений при действии раствора азотистокислого натрия на следующие растворенные в соляной кислоте первичные ароматические амины: а) анилин; б) *n*-толуидин; в) *m*-нитроанилин; г) *n*-хлороанилин; д) 2,4-диметиланилин. Как называют реакцию получения диазосоединений? Укажите условия проведения этой реакции. В каких температурных условиях ее проводят и почему?

Задача 2. Побочными реакциями при диазотировании являются: а) разложение солей диазония; б) разложение азотистой кислоты; в) образование диазоаминсоединений. Напишите уравнения всех этих реакций при синтезе хлористого 4-нитробензендиазония. Какие условия предупреждают протекание побочных процессов?

Задача 3. Рассмотрите механизм реакции диазотирования анилина. Как определить конец диазотирования? Как после диазотирования удалить из реакционной смеси избыток азотистой кислоты? Почему нежелателен ее избыток?

Задача 4. Какой способ диазотирования называется прямым и какой – обратным? В каких случаях применяется каждый из них?

Задача 5. Диазотированием каких аминов получают следующие диазосоединения: а) хлорид 4-нитробензендиазония; б) бромид 4-бромбензендиазония; в) бисульфат 2,4-динитробензендиазония; г) тетрафтороборат нафталиндиазония-2; д) хлорид 3-метилбензендиазония.

Задача 6. При диазотировании анилина взяли недостаточное количество минеральной кислоты, при этом образовался желтый осадок. Напишите уравнение реакции и назовите полученное соединение.

Задача 7. Бисульфат бензендиазония разлагается в водном растворе быстрее, чем бисульфат 4-нитробензендиазония. Дайте объяснение.

Задача 8. С какими ароматическими соединениями диазосоединения могут вступать в реакцию азосочетания? Какие из перечисленных соединений способны к образованию азосоединений при действии на них хлористого бензендиазония: а) *o*-крезол; б) бензойная кислота; в) 1,3-динитробензол; г) N,N-диметиланилин; д) *o*-толуолсульфоновая кислота?

Задача 9. Какие экспериментальные данные свидетельствуют о том, что азосочетание является реакцией электрофильного замещения в ароматическом ядре? Рассмотрите механизм азосочетания на примере взаимодействия хлористого 4-нитробензендиазония с фенолом.

Задача 10. Какие побочные реакции сопровождают азосочетание?

Задача 11. Почему реакцию азосочетания обычно проводят при pH 5-9? Какие осложнения могут произойти, если величину pH не поддерживать в указанных пределах? Почему бензендиазоний ион рассматривается в качестве активной формы, бензендиазогидрат – в качестве пассивной формы, а бензендиазотат – в качестве неактивной формы диазосоединения?

Задача 12. Бензендиазонийхлорид сочетается с фенолом, но не вступает в реакцию с менее реакционноспособным анизолом; 2,4-динитробензендиазоний хлорид реагирует с анизолом; 2,4,6-тринитробензендиазоний хлорид сочетается даже с мезитилом (1,3,5-триметилбензолом). Как объяснить подобное различие в реакционной способности солей диазония?

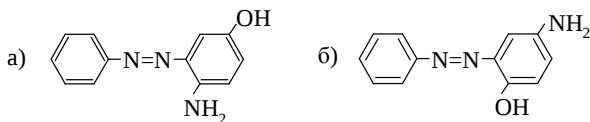
Задача 13. Объясните, почему реакцию азосочетания с фенолами следует проводить в слабощелочной среде (pH=9), с ароматическими аминами – в слабокислой среде?

Задача 14. С хлоридом бензендиазония в обычных условиях нафтол-2 реагирует по положению-1, 2-метилнафтол-1 по положению-4, а 1-метилнафтол-2 в реакцию не вступает. Дайте объяснение этим фактам.

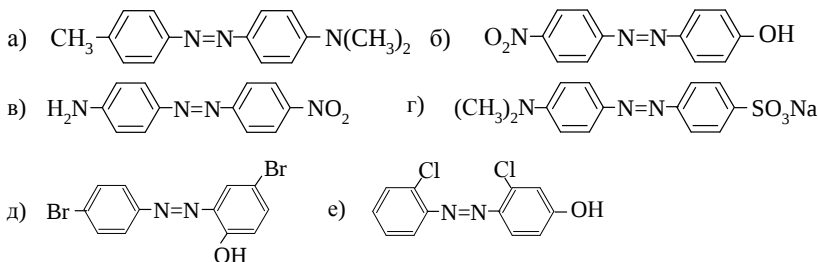
Задача 15. Напишите уравнения реакций образования красителей, если в качестве диазо- и азосоставляющих использовать следующие соединения: а) сульфаниловую кислоту и N,N-диметиланилин; б) *p*-нитроанилин (4-нитробензенамин) и нафтол-1; в) *m*-толуидин (3-метилбензенамин) и фенол; г) *m*-

фенилендиамин (бензендиамин-1,3) и 1-аминонафтол-2; д) сульфаниловую (4-аминобензенсульфоновую) кислоту и 5-амино-2-гидроксibenзойную кислоту.

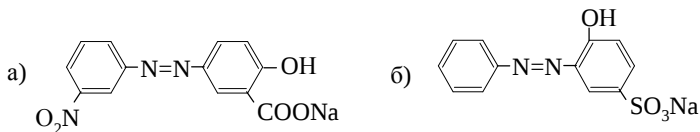
Задача 16. Определите условия проведения азосочетания хлористого бензеназона с *p*-аминофенолом, чтобы получались ниже приведенные соединения:



Задача 17. Исходя из бензола, метилбромида и любых необходимых неорганических реагентов, приведите схему синтеза следующих веществ:



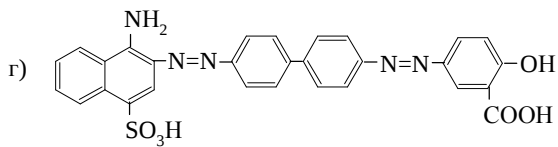
Задача 18. Определите строение соединений, в результате диазотирования и азосочетания которых можно получить следующие азокрасители:



ализариновый желтый

кислотный ярко-оранжевый Ж



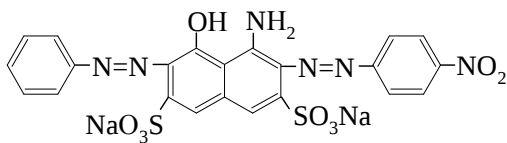


оранжевого цвета



протравленный желтый

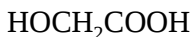
Задача 19. Из 1-амино-8-гидрокси-нафталиндисульфоновой-3,6 кислоты (Н-кислота), анилина и 4-нитроанилина приведите схему получения ниже приведенного красителя:



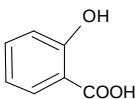
3. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕСКОЛЬКИМИ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

3.1 ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Гидроксикарбоновые кислоты – это органические соединения, содержащие в одной молекуле как карбоксильную, так и гидроксильную группы. Они различаются по числу $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ групп и характеру углеводородного скелета. По взаимному расположению функциональных групп различают α - (2-), β - (3-), γ - (4-), δ - (5-)-гидроксикислоты. Гидроксикислоты с несколькими карбоксильными группами называются многоосновными, а с несколькими гидроксильными группами – многоатомными, при этом учитывают и гидроксильные группы карбоксильных групп.



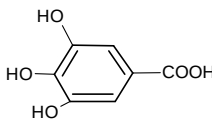
гидроксиэтановая
(гликолевая) кислота



2-гидроксibenzenкарбоновая
(салициловая) кислота



3-гидроксипропановая
(гидракриловая,
3-гидроксипропионовая) кислота



3,4,5-тригидроксibenzenкарбоновая
(галловая) кислота



2,3-дигидроксibутандиовые
(винные) кислоты



2-гидроксibутандиовая
(яблочная) кислота

Гидроксикарбоновые кислоты широко распространены в природе. Их остатки входят в состав сфинголипидов животных и растений. Гликолевая кислота найдена в свекловичном соке,

незрелом винограде; яблочная кислота содержится в незрелых яблоках, ягодах рябины, махорке; лимонная – в лимонном соке, табачных листьях; галловая – в древесных галлах в виде сложных эфиров галловой кислоты и глюкозы (танина).

Гидроксикарбоновые кислоты играют важную роль в биохимических процессах. Лимонная и яблочная кислоты – ключевые продукты цикла трикарбоновых кислот; β - и ω -гидроксикислоты – промежуточные продукты метаболизма жирных кислот, а молочная кислота – метаболизма углеводов.

Некоторые из гидроксикарбоновых кислот находят применение в промышленности. Гликолевую, глицериновую и винную кислоты используют для травления и снятия ржавчины с металлических покрытий; гидракриловую – в синтезе эмульгаторов; ацетоновую – как добавку к полимерам для увеличения их вязкости; γ -гидроксимасляную, ацетоновую и салициловую – в синтезе лекарственных препаратов. D-винную кислоту применяют в пищевой промышленности, медицине, для производства ее эфиров и солей (тартраты).

3.1.1 Способы получения

Методы получения гидроксикарбоновых кислот различны в зависимости от относительного расположения OH- и COOH-групп. Наряду с индивидуальными методами, существуют несколько методов синтеза простых гидроксикарбоновых кислот, не зависящих от взаимного расположения этих функциональных групп в углеродной цепи. Правда, выделение γ - и δ -гидроксикислот затруднено в силу их склонности к внутримолекулярной дегидратации и образованию лактонов. В некоторых случаях также трудно получить β -гидроксикислоты, вследствие их тенденции к дегидратации до α,β -ненасыщенных кислот.

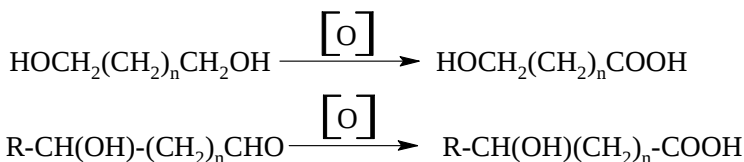
Для синтеза алифатических гидроксикислот часто используют пути преобразования в гидроксильную группу иных функцио-

нальных групп, содержащихся в замещенных карбоновых кислотах: замещение атома галогена, восстановление оксогруппы, присоединение воды по двойной связи и др. Фенолкарбоновые кислоты могут быть получены из производных аренов методами введения карбоксильной или гидроксильной групп.

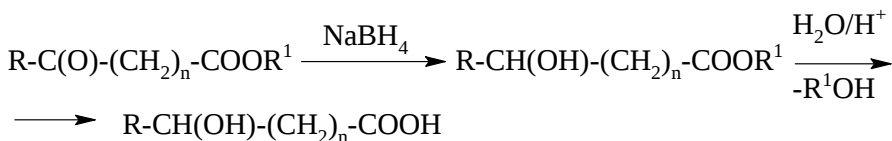
1. Методы синтеза кислот с различным взаимным расположением гидроксильной и карбоксильной групп

а) Окисление диолов и гидроксисальдегидов.

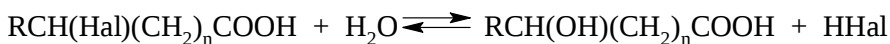
Гидроксикислоты получают при контролируемом окислении диолов, содержащих по меньшей мере одну первичную гидроксильную группу, или окислением гидроксисальдегидов.



б) Восстановление производных оксокарбоновых кислот.

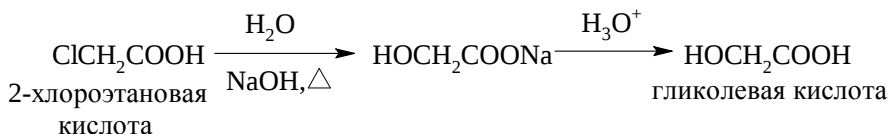


в) Гидролиз галогенозамещенных кислот.



Например, легкодоступные 2-галогенокарбоновые кислоты при нагревании с водными щелочами образуют соответствующие

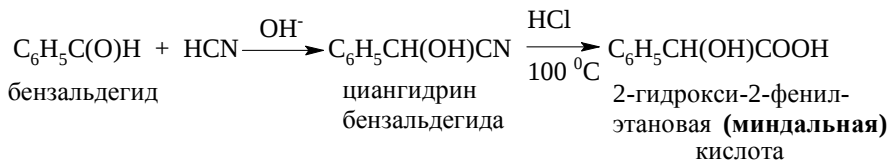
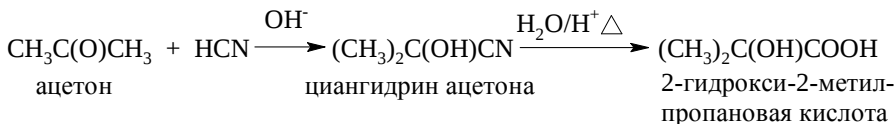
2-гидроксикислоты (в виде солей). Из хлороуксусной кислоты этим способом в промышленности получают гликолевую кислоту.



2. Методы синтеза кислот с определенным взаимным расположением гидроксильной и карбоксильной групп

а) Циангидринный способ (синтез 2-гидроксикислот).

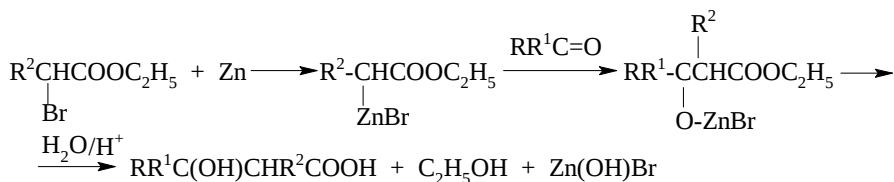
Это способ, благодаря доступности исходных соединений – гидроксинитрилов (циангидринов), служит наиболее общим методом синтеза α -гидроксикислот. Исходные циангидрины получают присоединением цианида водорода к альдегидам и кетонам.



б) Реакция Реформатского (синтез 3-гидроксикислот).

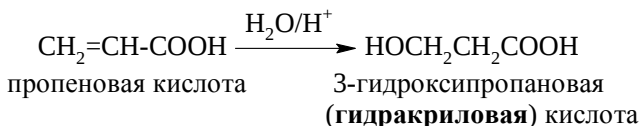
Способ, известный под названием реакции Реформатского (1887 г), заключается во взаимодействии сложных эфиров 2-галогенозамещенных кислот с карбонильными соединениями в присутствии цинка.

Промежуточно образуется цинкорганическое соединение, которое присоединяется по карбонильной группе.

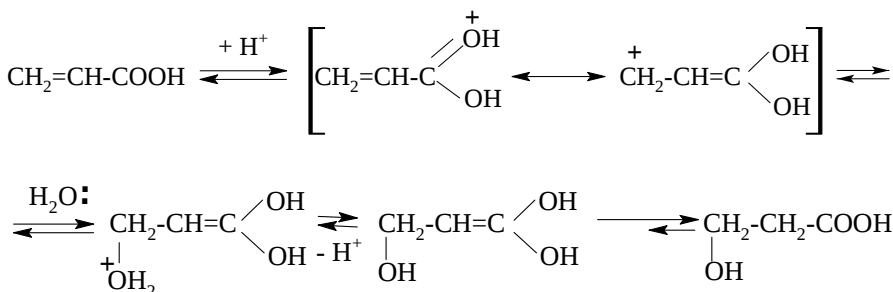


в) Присоединение воды к 2,3-непредельным кислотам (синтез 3-гидроксикислот).

Гидратацией 2,3-непредельных карбоновых кислот получают 3-гидроксикислоты.

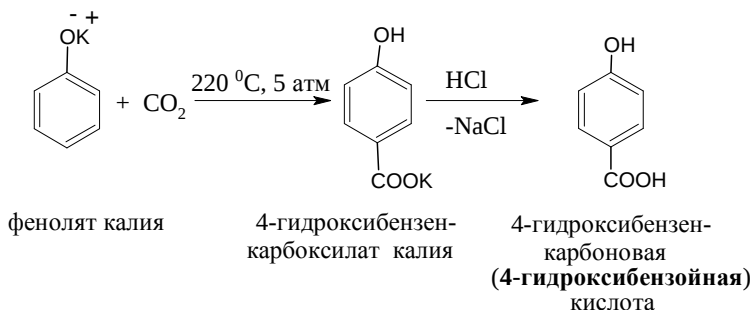
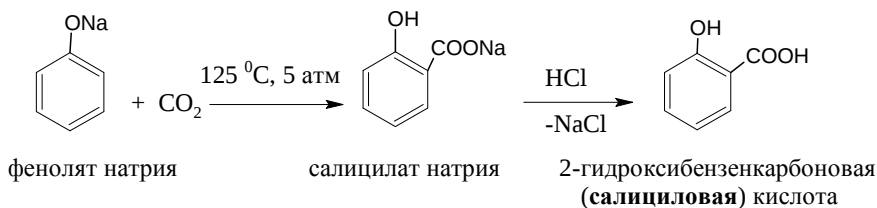


Реакция присоединения воды в присутствии сильных минеральных кислот к α,β -ненасыщенным кислотам протекает по типу сопряженного присоединения с последующим превращением енольной формы в более устойчивую кето-форму. При этом образуется продукт присоединения против правила Марковникова.



г) Карбоксилирование феноксид-ионов.

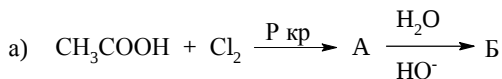
При действии диоксида углерода на твердые феноксиды щелочных металлов образуются фенолокислоты. В зависимости от температуры получают орто- или пара-изомеры фенолкарбоновых кислот.

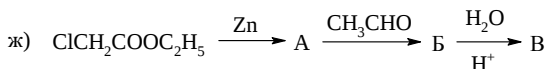
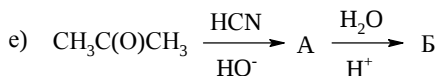
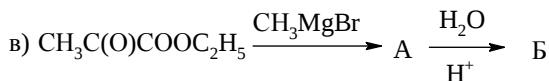


Эта реакция, называемая реакцией Кольбе-Шмитта, является основным способом получения салициловой (2-гидроксибензойной) кислоты – полупродукта при синтезе аспирина.

ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите уравнения и назовите соединения, которые являются продуктами следующих реакций:





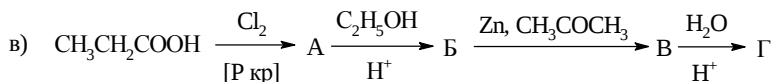
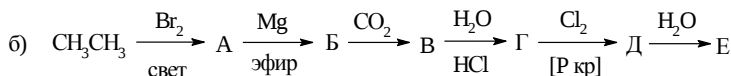
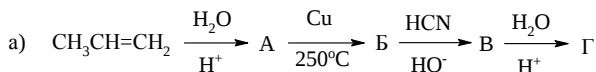
Задача 2. Напишите схемы синтеза следующих гидроксикислот по реакции Реформатского: а) 3-гидрокси-3-метилбутановой; б) 3-гидрокси-3-метилпентановой; в) 3-гидрокси-2-метил-3-фенилпропановой; г) 3-гидрокси-2-фенилбутановой; д) 3-гидрокси-пентановой.

Задача 3. Приведите схемы циангидринного синтеза следующих гидроксикислот: а) 2-гидроксипропановой; б) 2-гидрокси-2-фенилэтановой; в) винной; г) 2-гидрокси-2-метилпропановой; д) 2-гидрокси-2-фенилпропановой; е) 2-гидрокси-3-фенилпропановой; ж) 2-гидроксибутановой; з) 1-гидроксициклопентанкарбоновой.

Задача 4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить молочную кислоту из следующих веществ: а) ацетальдегида; б) пропановой кислоты; в) 2-аминопропановой кислоты; г) 2-оксопропановой кислоты.

Задача 5. Из бензола и необходимых реагентов предложите схемы синтеза: а) 2-гидрокси-2-фенилпропановой кислоты; б) 2-гидроксибутандиовой кислоты; в) 2,3-дигидроксибутандиовой кислоты.

Задача 6. Завершите уравнения следующих превращений:



Задача 7. Напишите схему синтеза 2-гидроксibenзойной кислоты из следующих реагентов: а) 2-метилфенола; б) фенола; в) *n*-нитротолуола; г) *o*-толуидина (2-метилбензенамина); д) *o*-нитрофенола.

Задача 8. Предложите схемы синтеза 3-гидрокси-3-карбоксипентандиовой кислоты (лимонной кислоты) из следующих органических соединений и необходимых неорганических реагентов: а) хлоруксусной кислоты; б) 1,3-дихлорпропанола-2; в) глицерина.

Задача 9. Исходя из уксусной кислоты и необходимых неорганических реагентов, приведите схемы синтеза следующих кислот: а) бромуксусной; б) гидроксуксусной; в) аминоксусной? Укажите условия их протекания.

Задача 10. Используя в каждом случае новые пути синтеза, напишите уравнения реакций получения 3-гидроксибутановой кислоты из следующих веществ: а) этилацетата; б) уксусной кислоты и ацетальдегида; в) ацетальдегида; г) масляной кислоты.

Задача 11. Приведите схемы синтеза следующих гидроксикарбоновых кислот:

- а) 2-гидроксипропановой из ацетилена;
- б) 2-гидрокси-2-фенилэтановой из толуола;
- в) 2-гидрокси-2-метилпентановой из пентанола-1.

Задача 12. Напишите схему получения 2-гидрокси-2-этилбутановой кислоты из пропановой кислоты.

Задача 13. Используя только неорганические вещества, предложите схемы получения 2- и 3-гидроксипропановых кислот. Какая из этих кислот может быть расщеплена на оптические антиподы и какими реагентами можно для этого воспользоваться?

Задача 14. Приведите схему синтеза 2,3-гидроксипропановой кислоты из пропановой кислоты и других неорганических реагентов.

Задача 15. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращение этановой кислоты в 3-гидрокси-3-метилбутановую кислоту.

Задача 16. Приведите схему синтеза 2-гидрокси-2-метилпропановой кислоты из этанола и предложите методы синтеза ее метилового эфира.

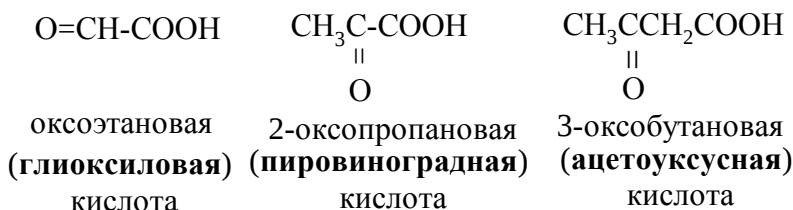
Задача 17. Предложите не менее двух методов синтеза 3-гидрокси-3-метилбутановой кислоты из ацетона, этанола и неорганических реагентов.

Задача 18. Исходя из циклогексадиена-1,4 и неорганических реагентов, напишите схему синтеза 2,4-дигидроксипентандиовой кислоты.

Задача 19. Из уксусного альдегида, ацетона, бензальдегида и других необходимых реагентов предложите схему синтеза 3-гидрокси-3-метил-5-фенилпентановой кислоты – душистого вещества с запахом ландыша.

3.2. ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ)

Карбоновые кислоты, молекулы которых содержат альдегидную или кетонную карбонильную группу, называются *оксокислотами* (альдегидо- и кетокислотами). В зависимости от взаимного расположения этих групп различают 2-(α -), 3-(β -), 4-(γ -) и т.д. оксокарбоновые кислоты. Они могут содержать одну, две или более карбоксильных групп.



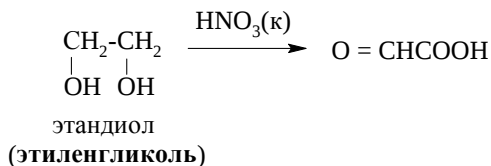
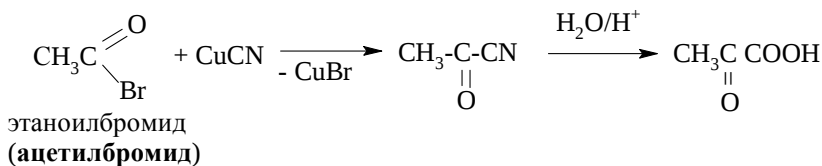
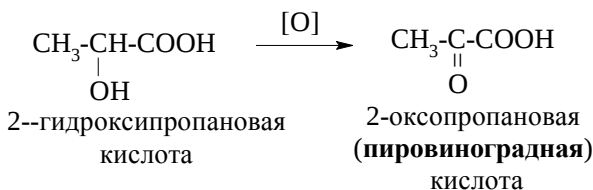
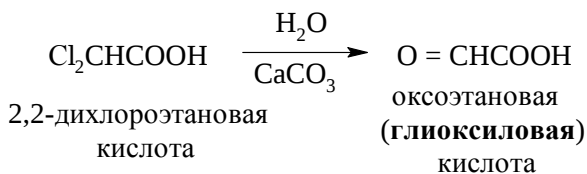
Многие оксокислоты являются важными метаболитами, участвующими в обмене веществ, а 2-оксокислоты – интермедиатами в биосинтезе 2-аминокислот в живых организмах. Глиоксиловая кислота содержится в незрелых фруктах, в которых она задерживает брожение углеводов и по мере созревания плодов исчезает. Ацетоуксусная кислота образуется при нарушениях углеводного обмена у больных диабетом и частично выделяется с мочей. Особое значение в органическом синтезе имеет этиловый эфир ацетоуксусной кислоты – ацетоуксусный эфир.

3.2.1. Способы получения

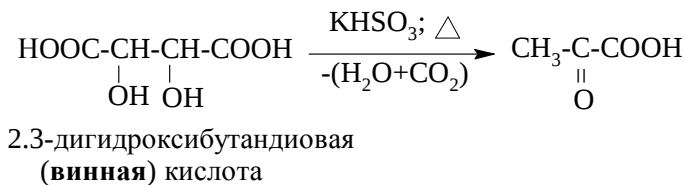
Многие методы получения специфичны для какой-либо одной группы оксокислот или даже одного соединения. Существуют и некоторые общие подходы к синтезу оксокислот.

1. Синтез 2-оксокарбоновых кислот

2-Альдегидо- и кетокислоты обычно получают: гидролизом 2,2-дигалогенокарбоновых кислот, 2-оксонитрилов, окислением 2-гидроксикарбоновых кислот, 1,2-гликолей, а также некоторыми специфическими способами.



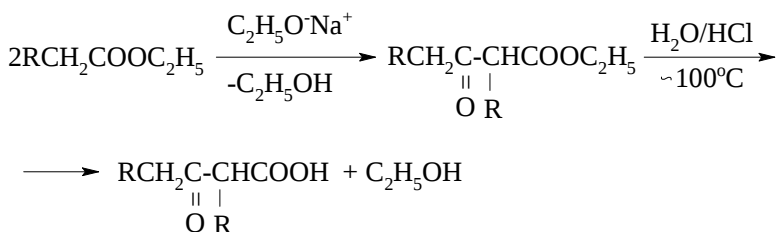
Пировиноградную кислоту можно синтезировать также нагреванием винной кислоты с бисульфитом калия.



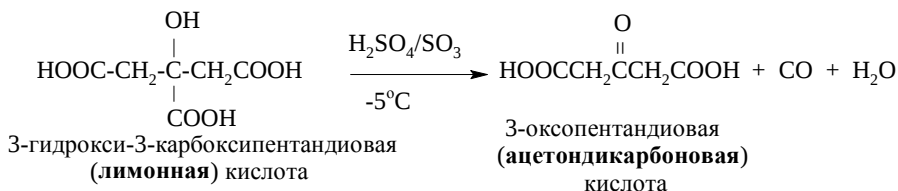
2. Синтез 3-оксокарбоновых кислот

3-Оксокислоты, особенно 3-альдегидокислоты, и их соли нестабильны, легко декарбоксилируются. Из-за такой неустойчивости в индивидуальном состоянии не была получена ни одна из 3-альдегидокислот.

Для синтеза 3-кетокислот в качестве основного способа используется сложноэфирная конденсация, приводящая к получению эфиров 3-оксокислот, гидролизующихся в свободные кислоты.

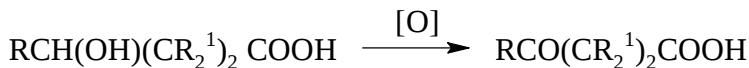
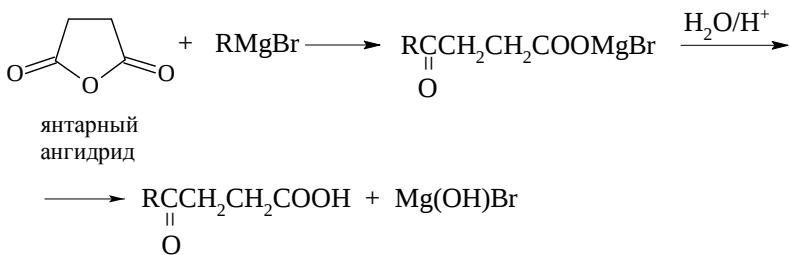


Специфический способ получения одного из представителей 3-кетокислот — 3-оксопентандиовой кислоты, состоит в дегидратации и декарбонилировании лимонной кислоты олеумом на холоду:



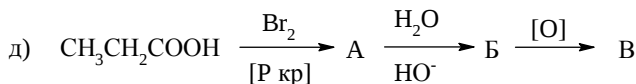
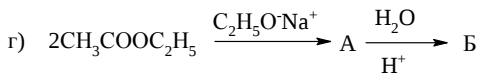
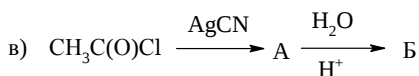
3. Синтез 4-оксокарбоновых кислот

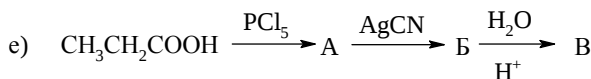
4-Оксокарбоновые кислоты синтезируют из янтарного ангидрида и магниорганических соединений, а также окислением соответствующих гидроксикислот.



ЗАДАЧИ

Задача 1. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся альдегидо- и кетокислоты:





Задача 2. Покажите, каким образом можно осуществить следующие превращения:

- а) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;
- б) $\text{CCl}_3\text{CHO} \rightarrow \text{O}=\text{CH}-\text{COOH}$;
- в) $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH} \rightarrow \text{HOOC}\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$;
- г) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} \rightarrow \text{O}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Задача 3. Напишите структурные формулы основных продуктов, получающихся при действии этилата натрия (сложноэфирная конденсация Кляйзена) на: а) этилацетат; б) этил-*n*-бутират; в) этилфенилацетат; г) этилпропионат; д) этил-2-фенилпропионат; е) этил-2-метилбутаноат.

Задача 4. Напишите уравнения сложноэфирной конденсации этилового эфира пропионовой кислоты в присутствии этилата натрия (по Кляйзену). Проанализируйте механизм этого превращения.

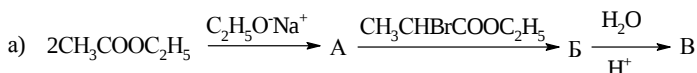
Задача 5. Лучшие выходы в конденсации Кляйзена достигаются при проведении реакции в среде эфира под действием этилата натрия, не содержащего спирт, а не в растворе этилового спирта. Дайте объяснение этому факту.

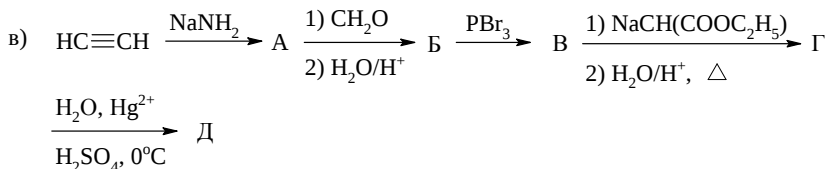
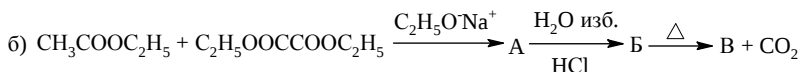
Задача 6. Из каких соединений при помощи конденсации Кляйзена были получены следующие эфиры 3-оксокарбоновых кислот:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$;
- б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$;
- в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$;
- г) этил-3-оксо-2-этилгексаноат;
- д) этил-5-метил-2-изопропил-3-оксогексаноат;
- е) этил-3-оксо-2,4-дифенилбутаноат?

Задача 7. Напишите уравнения реакций получения 2-оксопропановой кислоты из ацетилена и неорганических реагентов.

Задача 8. Завершите следующие уравнения реакций:



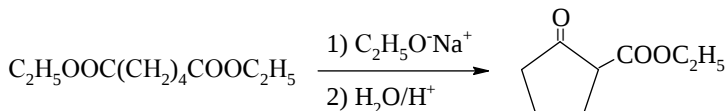


Задача 9. Перекрестной конденсацией Кляйзена называется конденсация двух различных сложных эфиров. Для осуществления перекрестной конденсации по Кляйзену необходимо, чтобы один эфир не содержал α -водородных атомов. Приведите схемы конденсации между различными сложными эфирами: а) этилформиатом и этилпропионатом; б) этилбензоатом и этилацетатом; в) этилоксалатом и этилацетатом; г) этилкарбонатом и этилфенилацетатом.

Задача 10. Сколько изомерных альдегидо- и кетонокислот можно получить при окислении изомерных гидроксикислот состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$?

Задача 11. Как можно превратить дикетен в этил-3-оксобутаноат?

Задача 12. Под действием этилата натрия диэтиловый эфир адипиновой кислоты превращается в этил-2-оксоциклопентанкарбоксилат. Эта реакция служит примером конденсации Дикмана, представляющей собой модификацию обычной конденсации Кляйзена:



Предложите возможный механизм этой конденсации.

Задача 13. Приведите схему получения 4-оксопентановой кислоты из этилового спирта, этановой кислоты и подходящих неорганических веществ.

3.3. АМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

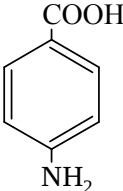
Органические соединения, содержащие в одной молекуле аминную и карбоксильную группы, называют аминокислотами. По строению радикала, связанного с карбоксилем, различают алифатические и ароматические кислоты.

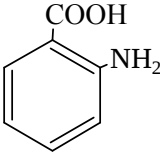
Алифатические аминокислоты

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$
аминоэтановая кислота
(глицин, гликокол)

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
2-аминопропановая кислота
(α -аланин)

Ароматические аминокислоты

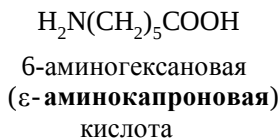

4-аминобензенкарбоновая
(*p*-аминобензойная)
кислота


2-аминобензенкарбоновая
(антраниловая) кислота

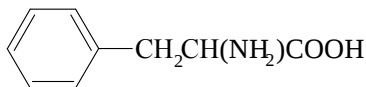
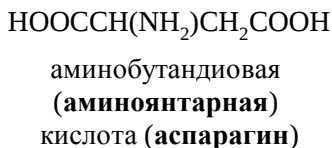
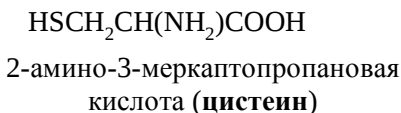
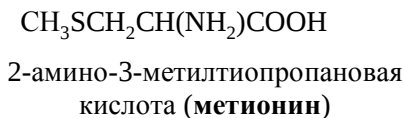
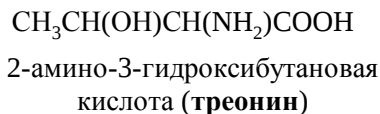
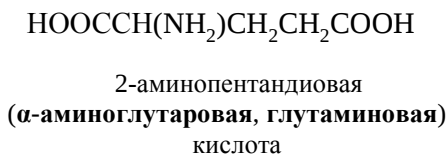
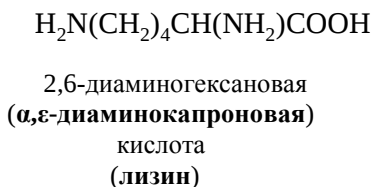
По взаимному расположению NH_2 - и COOH - групп аминокислоты алифатического ряда подразделяются на 2-(α -), 3-(β -), 4-(γ -) и т.д. аминокислоты.

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
2-амино-3-метилбутановая
кислота (**валин**)

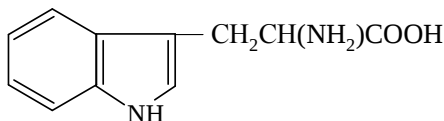
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
3-аминопропановая
кислота (β -аланин)



Среди аминокислот наиболее распространены и биологически значимыми являются 2-(α-)аминокислоты, имеющие общую формулу: $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Они отличаются друг от друга только строением радикала R, который может содержать вторую карбоксильную или аминогруппу, бензольную или гетероциклическую систему, фенольные или спиртовые гидроксильные группы, атомы серы и т.д.



2-амино-3-фенилпропановая
кислота (фенилаланин)



2-амино-3-(индолил-3)пропановая
кислота (триптофан)

Аминокислоты входят в состав белков, которые служат питательными веществами, регулируют обмен веществ, способствуют поглощению кислорода, играют важную роль в функционировании нервной системы, являются механической основой мышечной ткани, участвуют в передаче генетической информации.

Большинство аминокислот синтезируются в живых организмах (растительных или животных), однако некоторые из них не образуются в организме животных и должны поступать с пищей извне. Эти аминокислоты называют незаменимыми и для организма человека их восемь: валин, лейцин, изолейцин, фенилаланин, триптофан, лизин, метионин, треонин.

Ароматические аминокислоты используют в синтезе красителей и лекарственных средств. На основе аминокарбоновых кислот синтезируют селективные комплексоны, комплексообразующие иониты, лигандообменные сорбенты, ПАВ.

3.3.1. Способы получения аминокислот

В зависимости от типа аминокислот способы их получения существенно различаются и поэтому они будут рассмотрены отдельно.

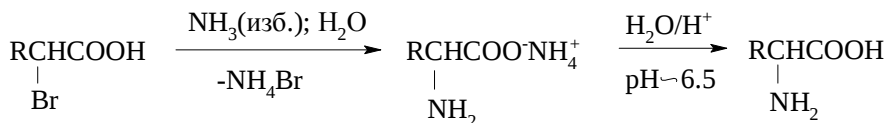
1. Получение α -аминокислот

Возросшая потребность в α -аминокислотах потребовала разработки простых и дешевых промышленных способов их получения с использованием доступных исходных реагентов.

а) Аминирование 2-галогенозамещенных кислот.

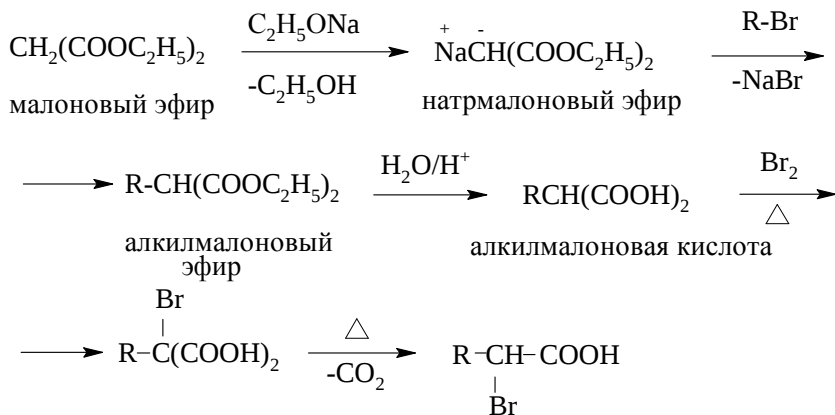
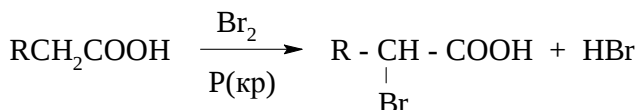
Этот способ, разработанный Э.Фишером еще в конце XIX в., заключается в нуклеофильном замещении галогена на амино-

группу в 2-галогенокарбоновой кислоте (лучше использовать бромпроизводные).



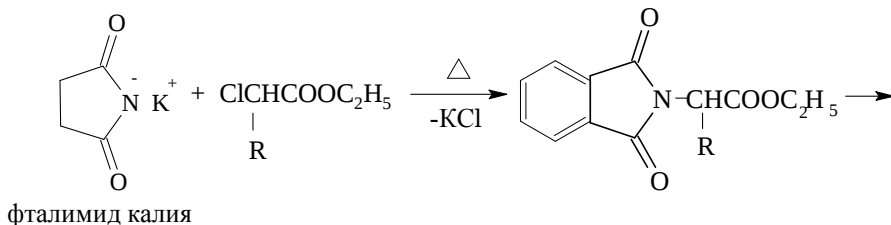
Хотя этот метод может быть использован для синтеза аминокислот с любым удалением аминогруппы от карбоксильной, однако применяется он сравнительно редко из-за низких выходов целевого продукта и меньшей доступности исходных галогенокарбоновых кислот.

Необходимые 2-галогенокислоты можно синтезировать галогенированием карбоновых кислот или при помощи малонового эфира.



б) Аминирование эфиров 2-галогенозамещенных кислот по методу Габриэля.

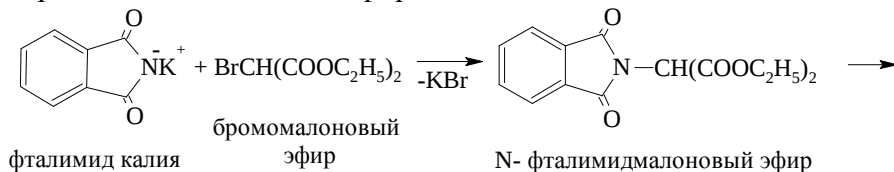
В основе метода лежит способ получения первичных аминов по реакции Габриэля.

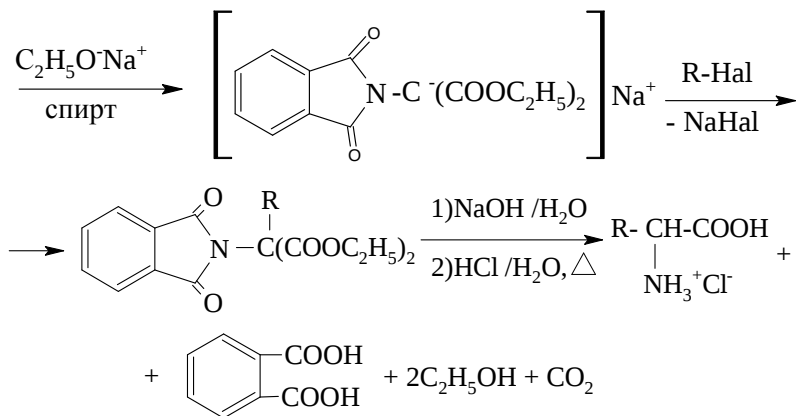


Достоинством этого метода является получение α -аминокислот с высоким выходом.

в) Синтез на основе малонового эфира. Фталимидомалоновый метод.

Ключевым соединением в этом синтезе является фталимидомалоновый эфир, образующийся при действии фталимида калия на бромомалоновый эфир, который, в свою очередь, синтезируют бромированием малонового эфира.



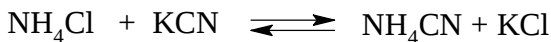


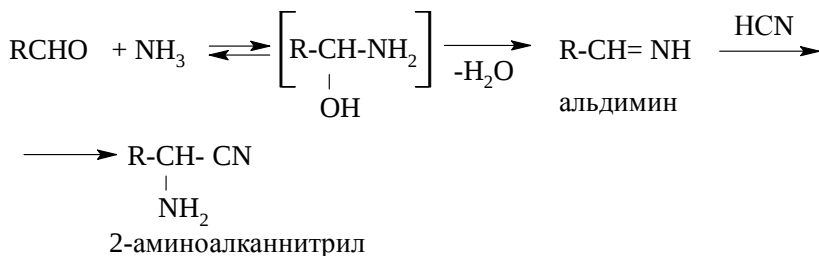
г) Метод Штреккера-Зелинского.

По этому способу 2-аминокислоты получают действием водного раствора цианида калия и хлорида аммония на альдегиды и последующим гидролизом образующихся 2-аминонитрилов.



В результате нуклеофильного присоединения аммиака к альдегиду и последующего отщепления воды образуется имин, который далее реагирует с цианидом водорода с образованием нитрила 2-аминокислоты.





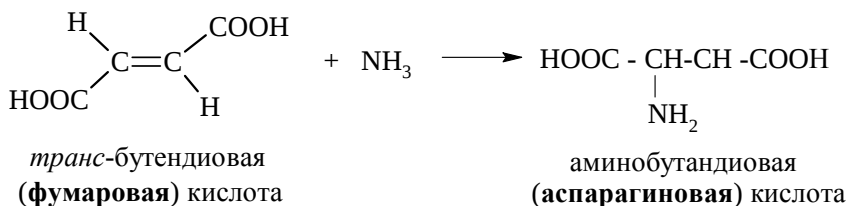
В первоначальном варианте, предложенном А.Штреккером, этот метод был основан на применении аммиака и синильной кислоты. В 1906 г. его усовершенствовали Н.Д.Зелинский и Г.Л.Стадников, предложив использовать смесь цианида калия и хлористого аммония.

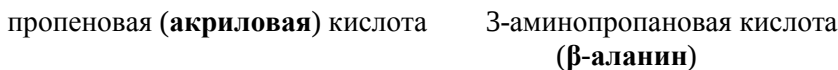
2. Синтез β -аминокарбоновых кислот

3-Аминокислоты синтезируют присоединением аммиака к 2,3-непредельным кислотам, а также по методу Родионова.

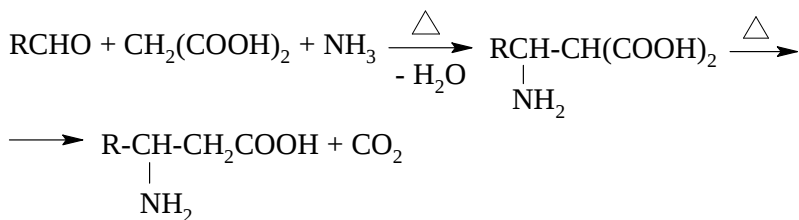
а) Присоединение аммиака к 2,3-непредельным кислотам.

Аммиак, а также некоторые его производные присоединяются к 2,3-непредельным карбоновым кислотам с образованием 3-аминокарбоновых кислот:



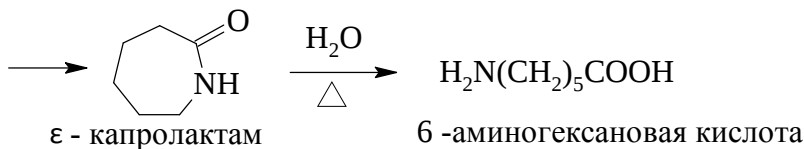


В.М.Родионов предложил удобный метод получения 3-аминокислот, который заключается во взаимодействии альдегидов с малоновой кислотой и аммиаком.



Для получения аминокислот с отдаленной от карбоксильной группы аминогруппой применяют специфические методы. Одним из наиболее общих методов является гидролиз циклических амидов - лактамов. Лактамы получают в результате Бекмановской перегруппировки оксимов циклических кетонов.

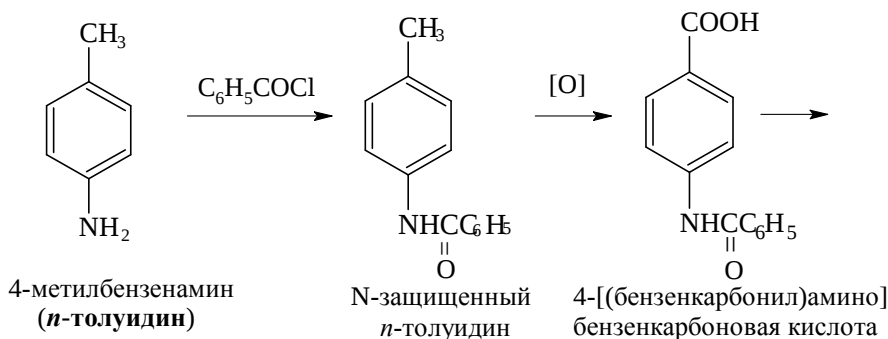
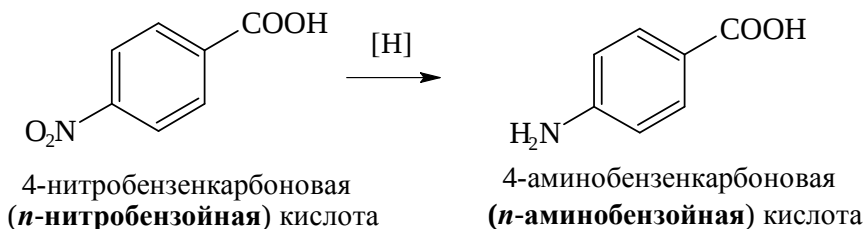


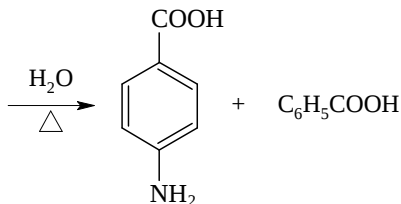


6-Аминогексановая кислота используется в промышленности для получения полиамидного волокна – капрона.

4. Синтез аминокарбоновых кислот

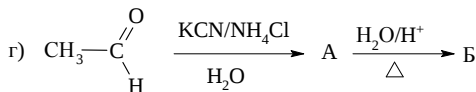
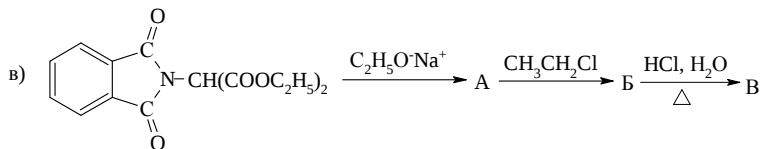
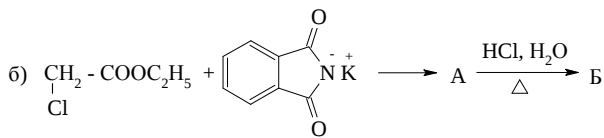
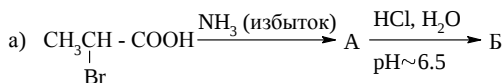
Ароматические аминокислоты синтезируют восстановлением нитробензойных кислот или окислением толуидинов после предварительной защиты аминогруппы.





ЗАДАЧИ

Задача 1. Завершите уравнения следующих превращений:



Задача 2. Исходя из соответствующих 2-галогенозамещенных кислот, напишите уравнения реакций получения следующих 2-аминокарбоновых кислот:

а) 2-аминопропановой; б) 2-амино-2-метилбутановой; в) 2-амино-3-метилбутановой; г) 2-амино-3-фенилбутановой; д) 2-амино-4-метилпентановой.

Задача 3. Предложите схемы синтеза по методу Штреккера-Зелинского следующих аминокислот: а) 2-амино-3,3-диметилбутановой; б) 2-амино-2-ме-

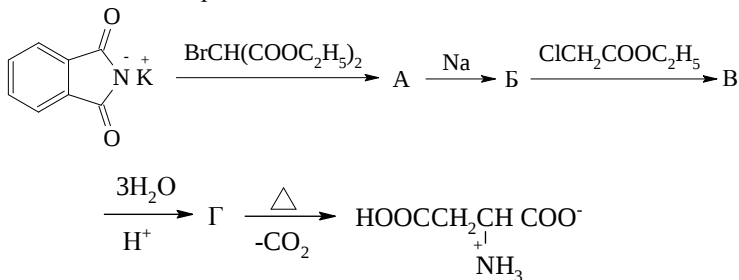
тилбутановой; в) 3-фенил-2-аминопропановой; г) серина (2-амино-3-гидроксипропановой).

Задача 4. Используя метод Родионова, предложите схемы синтеза следующих аминокислот: а) 3-аминобутановой; б) 3-амино-4-метилпентановой; в) 3-амино-5-метилгексановой; г) 3-амино-4-фенилбутановой; д) 3-амино-3-циклогексилпропановой.

Задача 5. Предложите схемы синтеза α -аланина (2-аминопропановой кислоты) из следующих соединений: а) 2-бромпропановой кислоты; б) ацетальдегида (по методу Штреккера); в) из малонowego эфира; г) 2-оксопропановой кислоты; д) бутанола-2.

Задача 6. Приведите все стадии синтеза фенилаланина (3-фенил-2-аминопропановой кислоты) из толуола и любых необходимых алифатических и неорганических реагентов, используя следующие методы: а) прямой аммонолиз; б) синтез Габриэля; в) синтез на основе малонowego эфира; г) фталимидомалоновый метод; д) синтез Штреккера-Зелинского; е) восстановительное аминирование.

Задача 7. Напишите структурные формулы всех промежуточных соединений в синтезе аспарагиновой кислоты.



Задача 8. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- нитроэтан $\rightarrow$ аланин;
- 4-метилпентановая кислота $\rightarrow$ 2-амино-4-метилпентановая кислота (лейцин);
- изобутиловый спирт $\rightarrow$ 2-амино-3-метилбутановая кислота (валин);
- 2-бромобутан $\rightarrow$ 2-амино-3-метилпентановая кислота (изолейцин).

Задача 9. Предложите схемы синтеза β -фенил- α -аланина (2-амино-3-фенилпропановой кислоты) по фталимидомалоновому методу и по методу Штреккера.

Задача 10. Приведите схему синтеза 2-амино-3-метилбутановой кислоты из 3-метил-2-оксобутановой кислоты.

Задача 11. Как можно синтезировать из бензола все изомерные аминокислоты? Приведите схемы уравнений.

Задача 12. Предложите схему синтеза 4-аминобутановой кислоты из пропилена и других необходимых реагентов.

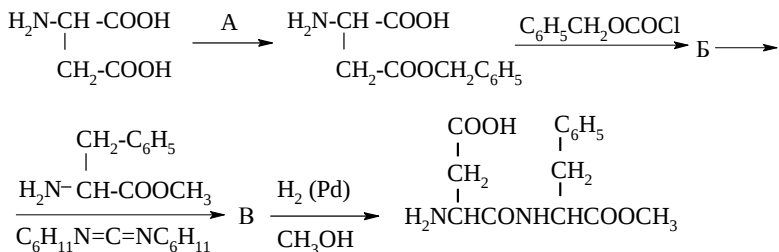
Задача 13. Приведите схему получения 2-амино-2-метилпропановой кислоты из этанола.

Задача 14. Предложите не менее двух методов синтеза 3-амино-3-метилбутановой кислоты из ацетона и неорганических реагентов.

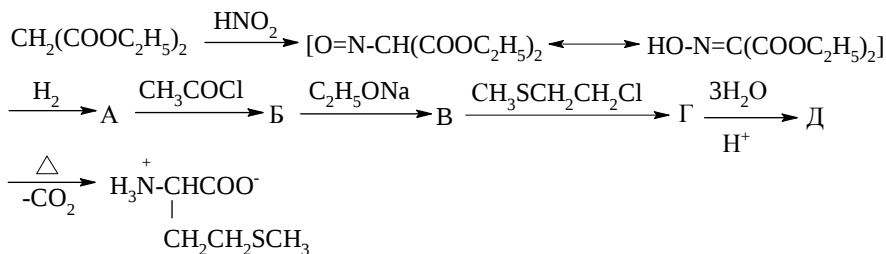
Задача 15. Используя толуол и необходимые неорганические реагенты, приведите схему получения 4-(аминометил)бензенкарбоновой кислоты.

Задача 16. Предложите схемы синтеза всех изомерных аминокислот, исходя из пропилена и других необходимых реагентов.

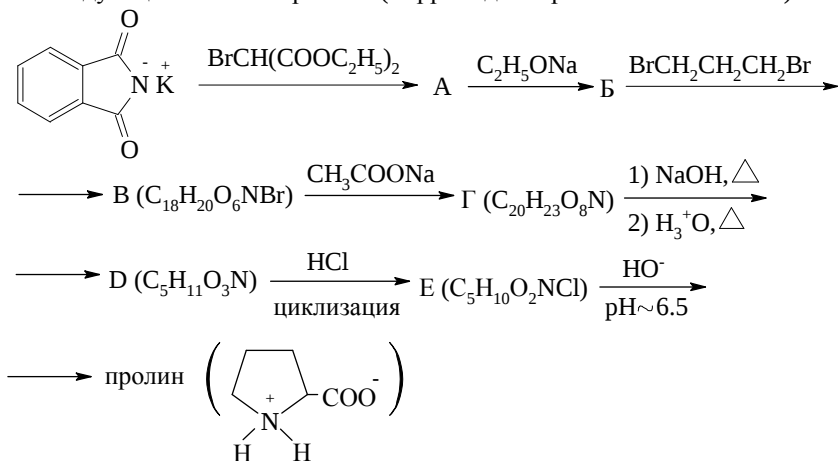
Задача 17. Завершите схему промышленного производства метилового эфира L-аспартил-L-фенилаланина (замениителя сахара).



Задача 18. Заполните схему синтеза метионина (2-амино-4-метилтиобутановой кислоты) из малонового эфира.



Задача 19. Напишите структурные формулы всех промежуточных соединений в следующем синтезе пролина (пирролидинкарбоновой-2 кислоты).



ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

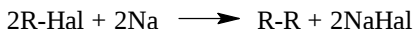
АЛКАНЫ

Задача 1. а) пропан; б) 2,5-диметилгексан; в) пропан; г) 2-метилбутан; д) 2,5-диметилгексан; е) метан.

Задача 2. а) 2,5-диметилгексан; б) гексан; в) 2,3-диметилбутан; г) 2,5-диметилгексан; д) 3,6-диметилоктан.

Задача 3. а) этан, пропан, бутан; б) бутан, 2-метилбутан, 2,3-диметилбутан; в) бутан, 2-метилпентан, 2,5-диметилгексан; г) 2,2,5,5-тетраметилгексан, 2,2,5,6-тетраметилгептан, 2,3, 6,7-тетраметилоктан.

Задача 4. Синтез алканов по Вюрцу используют для получения симметрично построенных углеводородов.



а) 1-бromo-2-метилпропан; б) 1-бромoproпан; в) 1-бromo-3-метилбутан; г) 1-бromo-2,2-диметилпропан.

Задача 5. а) этан; б) пропан; в) 2-метилбутан.

Задача 6. а) пропаноат натрия; б) 2-метилпропаноат натрия; в) бутаноат натрия; г) 3-метилбутаноат натрия

Задача 7. 11.2 л.

Задача 8. Алкены: 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и 3-метилбутен-1, имеющие углеродный скелет 2-метилбутана (изопентана), гидрируются до последнего.

Задача 9. а) этан; б) пропан; в) 2-метилпропан; г) 2,2-диметилбутан.

Задача 10. *n*-Гексан и 2,3-диметилбутан (см. также 4).

Задача 11. а) восстановление; б) 2-бромобутан дегидробромируют, затем гидрируют; в) проводят реакцию Вюрца; г) переводят в Na-соль и подвергают электролизу; д) декарбоксилируют.

Задача 12. а) бромированием пропана получают 2-бромoproпан, его дегидробромируют и гидробромируют в присутствии H_2O_2 , а затем обрабатывают натрием (по Вюрцу); б) декарбоксилируют; в) переводят в Na-соль и подвергают электролизу.

Задача 13. Когда в конечном продукте содержится вдвое больше атомов углерода, чем в исходном, можно использовать синтез Вюрца. Исходное соединение – 1-бromo-2-метилпропан. Если в конечном продукте содержится $2n-2$ атомов углерода (n -число атомов углерода в исходном веществе), то цели можно достичь, проводя электролиз водных растворов солей карбоновых кислот. Исходное соединение 3-метилбутановая кислота. В том случае, когда в конечном продукте на один атом углерода меньше, чем в исходном, можно

использовать сплавление солей карбоновых кислот со щелочами. В качестве исходного вещества можно применять, например, 3,6-диметилгептановую кислоту. Когда число атомов углерода в исходном и конечном продукте одинаково, то в этом случае задача сводится к гидрированию алкена с аналогичным углеродным скелетом.

Задача 14. 2,2,5,5-тетраметилгексан.

Задача 15. 3-метилбутановая кислота.

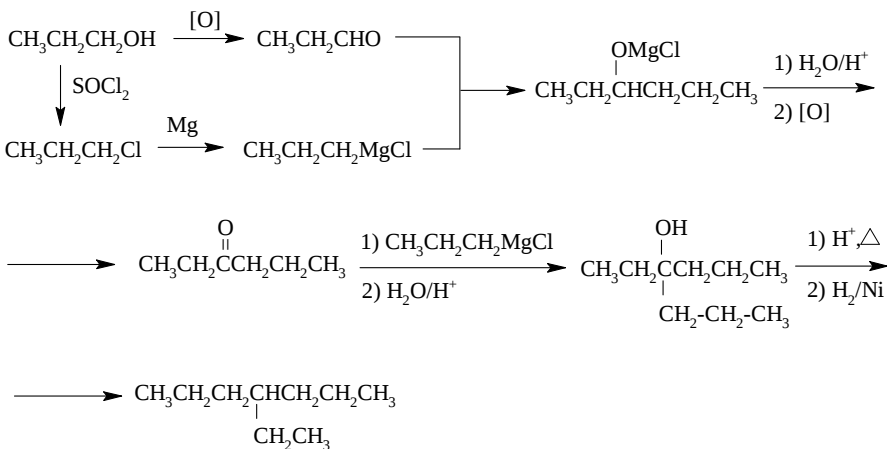
Задача 16. Из алканов C_5H_{12} только 2-метилбутан может быть получен восстановлением четырех изомерных хлоридов $C_5H_{11}Cl$: 1-хлоро-2-метилбутана, 2-хлоро-2-метилбутана, 2-хлоро-3-метилбутана, 1-хлоро-3-метилбутана.

Задача 17. а) H_2/Ni ; б) 3,4-диэтилгептан; в) 1-иодо-2,2-диметилпропан; г) Na (реакция Вюрца); д) октан.

Задача 18. Циклопропан гидробromируют, образующийся 1-бромпропан используют в реакции Вюрца с металлическим натрием.

Задача 19. Бутан изомеризуют в изобутан, его бромруют до 2-бromo-2-метилпропана, затем обрабатывают KCN и гидролизуют до 2,2-диметилпропановой кислоты, натриевую соль которой на последней стадии подвергают электролизу (реакция Кольбе).

Задача 20.



АЛКЕНЫ

Задача 1. а) пропен; б) и в) бутен-2; г) 1-метилциклогексен; д) 2-метилбутен-2; е) бутен-1 и бутен-2; ж) *цис*-бутен-2; з) 2-метилбутен-2.

Задача 2. а) 2-метилпентен-2; б) 4,4-диметилпентен-2; в) 2,3-диметилбутен-2; г) 3-метилбутен-1.

Задача 3. а) 2-метилбутен-2; б) пентен-2; в) 2-метилбутен-2; г) 2,3-диметилбутен-2.

Задача 4. а) 2-метилбутен-2; б) 3-метилпентен-2; в) 3-метилгексен-1; г) пропен; д) 2,4-диметилгексен-2; е) пентен-1; ж) пентен-2; з) пентен-2; и) 2,3-диметилбутен-2.

Задача 5. а) 2-метил-2-хлоропентан; б) 3-метил-3-хлоропентан; в) 2,4-диметил-1-хлоропентан; г) 2,3-диметил-2-хлоропентан; д) 2-хлоро-3-этилгексан.

Задача 6. а) 2-метил-2-хлоропропан; б) 1-хлоропентан; в) 3-хлоропентан; г) 2-метил-1-хлоробутан; д) 2-бromo-3-метилбутан дает смесь алкенов; е) 1-бromo-3-метилбутан.

Задача 7. 2-метилгексано-2-л; 2-метил-2-хлорогексан.

Задача 8. а) бутен-1 (дегидратация над Al_2O_3); б) 2-метилбутен-2 (дегидрогалогенирование); в) 2,3-диметилбутен-1 (дегалогенирование); г) 4-метилциклогексен (дегидратация); д) 1-метилциклопентен (дегидрогалогенирование).

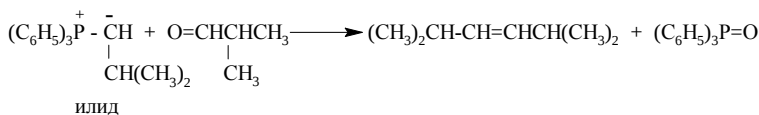
Задача 9. а) и б) дегидратация; в) дегидрохлорирование; г) частичное восстановление; д) дебромирование.

Задача 10. а) 2,3-дibromo-2,3-диметилбутан; б) 3,4-дibromo-2-метилгексан; в) 1,2-дibromo-2,3-диметилпентан; г) 2,3-дibromo-4-метилпентан; д) 1,2-дibromo-4-метилпентан.

Задача 11. Последовательно проводят реакции дегидрохлорирования, гидратации и дегидратации.

Задача 12. а) 2-метилпентан бромруют, затем дегидробромируют; б) гидробромированием получают 2-бромпропан и проводят с ним реакцию Вюрца и получают 2,3-диметилбутан; далее последовательно проводят бромирование и дегидробромирование; в) бутен-1 гидробромируют, затем дегидробромируют; г) из пентанола-1 дегидратацией получают пентен-1, далее см. 12 в; д) дегидробромированием получают 3-метилбутен-1; далее последовательно проводят гидратацию и дегидратацию; е) бутан изомеризуют в изобутан, далее последовательно бромруют и дегидробромируют.

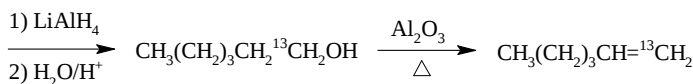
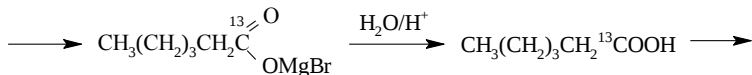
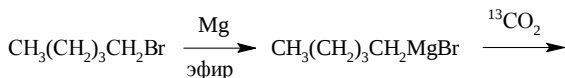
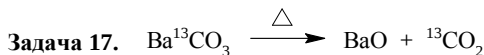
Задача 13.



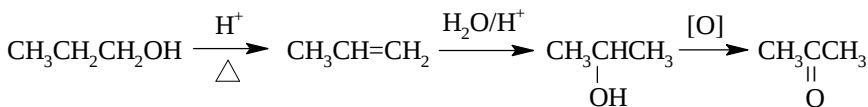
Задача 14. Из алканов C_6H_{14} только 2,2-диметилбутан удовлетворяет условиям задачи.

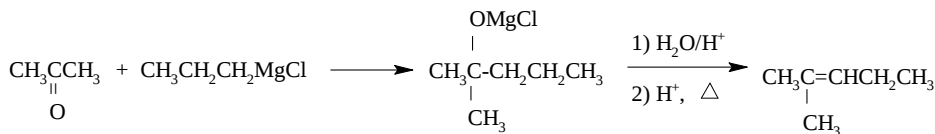
Задача 15. Этанол превращают в этен, из которого получают ацетилен (бromирование, дегидробромирование) и бромистый этил (гидробромирование). Из этих веществ и амида натрия синтезируют гексин-3, гидрирование которого в присутствии катализатора Линдлара приводит к *цис*-гексену-3, а восстановление натрием в жидком аммиаке – к *транс*-гексену-3.

Задача 16. Из метана получают ацетилен (пиролиз) и бромометан (бромирование на свету), далее см. 15.



Задача 18.





АЛКИНЫ

Задача 1. а) и б) ацетилен; в) и е) пропин; г) и д) пентин-1.

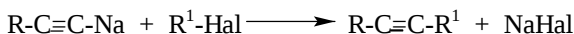
Задача 2. Геминальные и вицинальные дигалогеналканы дегидрогалогенируются в алкины при использовании сильных оснований, таких как спиртовой раствор щелочи, алкоголяты, амид натрия: а) 4-метилпентин-1; б) и е) бутин-2; в) пентин-2; г) 3,4-диметилпентин-1; д) бутин-1.

Задача 3. а) 1,1-дибромопентан; б) 2,2-дибромо-4-метилпентан; в) 3,4-дихлорогексан; г) 2,3-дибромобутан; д) 1,1-дихлоро-4-метилпентан; е) 3,4-дихлоро-2,2-диметилгексан.

Задача 4. а) 4-метилпентен-2; в) 2,5-диметилгексен-3.

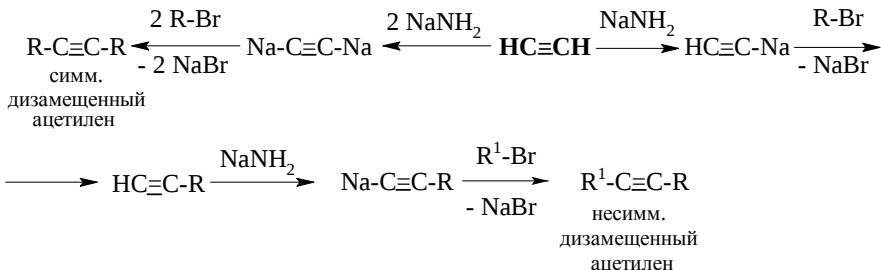
Задача 5. Теоретический выход ацетилена в этой реакции составляет 2,24 л (0,1 моль). Необходимо взять 0,1 г-моль бромистого винила, что составляет 10,7 г.

Задача 6.



а) пентин-1; б) 6-метилгептин-2; в) 2,6-диметилгептин-3.

Задача 7. Моно- и дизамещенные производные ацетилена получают из ацетилена и галогидных алкилов по схеме:



Задача 8. а) А – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CLi}$, Б – гептин-3; б) А – 2,2-дихлоробутан, Б – бутин-2; в) А – 2,3-дибромобутан, Б – бутин-2; г) А – ацетиленид натрия, Б – гексадин-1,5; д) А – пропинилмагнийбромид, Б – гексен-1-ин-4.

Задача 9. а) 1,2-дибромпропан дегидробромируют; б) пропилен бромируют и дегидробромируют; в) дегидробромированием бромистого пропила получают пропен, далее см. 9б; г) из пропана бромированием с последующим дегидробромированием получают пропилен, далее см. 9б; д) дегидратацией пропанола-1 получают пропилен, далее см. 9б; е) ацетилен последовательно обрабатывают амидом натрия, бромометаном; ж) дебромированием (Zn или Li/Hg).

Задача 10. Пропиловый спирт → пропен → 1,2-дибромпропан → пропин → пропилацетиленид натрия → гексин-2.

Задача 11. Дегидратацией 3,3-диметилбутанол-2 превращают в 3,3-диметилбутен-1, галогенированием последнего с последующим дегидрогалогенированием вицинального дигалогенопроизводного действием спиртового раствора КОН получают *трет.*бутилацетилен.

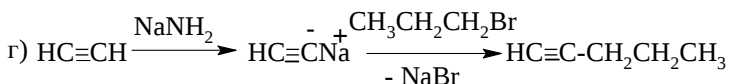
Задача 12. Из 4-метилпентанола-1 получают 4-метилпентен-1, далее см. 9б.

Задача 13. а) галогенирование с последующим дегидрогалогенированием; б) см. 13а; в) пропилен превращают в пропин (см. 9б) и 1-бромпропан (гидробромирование в присутствии H_2O_2), из этих веществ и амида натрия синтезируют гексин-2; г) из бутанола-1 дегидратацией получают бутен-1, далее см. 13в.

Задача 14.

а) А – этинилмагнийбромид, Б – бутин-1; б) А - $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$, Б - гексин-3;

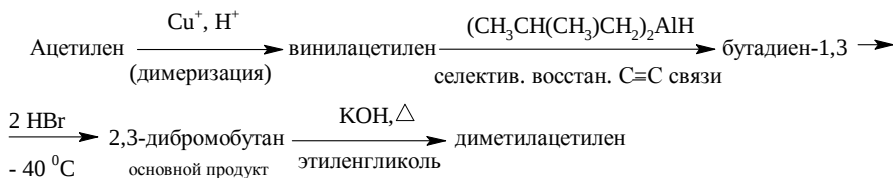
в) А – этинилмагнийбромид, Б – пропин, В – пропинилмагнийбромид, Г – 4-метилпентин-2;



Задача 15. Пропилен превращают в пропин (бромирование и дегидробромирование), последний металлируют амидом натрия и алкилируют хлористым аллилом, полученным хлорированием пропилена при 450 °С.

Задача 16. В присутствии спиртовой щелочи реакция дегидрогалогенирования идет в две стадии. При умеренных температурах реакция останавливается на стадии получения винилгалогенида. Если реакция протекает в жестких условиях (150-200 °С), конечным продуктом является алкин. Для получения алкинов можно использовать амид натрия в жидком аммиаке.

Задача 17.

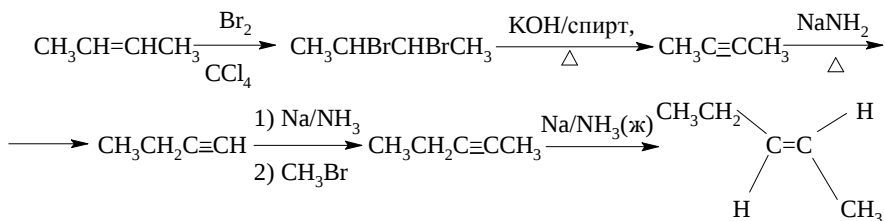


Задача 18. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$: 1-бромогептен-1; 2-бромогептен-1, 1-бромогептен-2.

При дегидрогалогенировании галогеналкенов в спиртовой среде в жестких условиях (выше 150°C) происходит миграция тройной связи из терминального положения внутрь цепи. Изомеризация идет с промежуточным образованием аллена. На второй стадии используют спиртовой раствор щелочи при температуре $150\text{--}200^\circ\text{C}$.

Задача 19. 3,3-Диметилбутанон-2 (пинаколин) обрабатывают PCl_5 , затем дегидрохлорируют.

Задача 20.



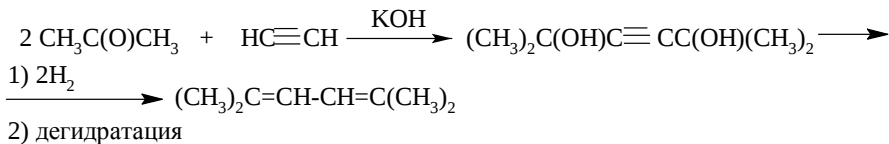
АЛКАДИЕНЫ

Задача 1. а) 3,4-диметилпентадиен-1,3; б) 2,3-диметилбутадиен-1,3; в) 2-хлоробутадиен-1,3; г) 4-метилпентадиен-1,3; д) гексадиен-1,5; е) бутадиен-1,3.

Задача 2. а) проводят дегидратацию над Al_2O_3 ; б) дегидробромируют (KOH , спирт, нагревание); в) осуществляют дегидрохлорирование; г) проводят дегидратацию.

Задача 3. 1 способ – каталитическое дегидрирование. 2 способ – изопентан бромруют на свету до 2-бromo-2-метилбутана, затем последовательно проводят дегидробромирование, бромирование и дегидробромирование.

Задача 4. Дегидратацией 3-метилбутанола-1 синтезируют 3-метилбутен-1, который бромруют по аллильному положению с помощью NBS , затем его дегидробромируют.

Задача 5.

Задача 6. а) каталитическое дегидрирование; б) см.4; в) циклопентан бромруют и дегидробромируют. Полученный циклопентен бромруют по аллильному положению с помощью NBS и дегидробромируют.

Задача 7. а) пропилен хлорируют (450 °С), хлористый аллил вводят в реакцию Вюрца; б) получают гексадиен-1,5 (см. 7а), проводят гидратацию, а затем дегидратацию полученного гександиола-2,5.

Задача 9. Гексадиен-1,3 и гексадиен-2,4.

Задача 10. а) А – 2-бromo-2-метилбутан, Б – 2-метилбутен-2, В – 2-метил-3-хлоробутанол-2, Г – 2-метилбутен-3-ол-2, Д – 2-метилбутадиен-1,3; б) А – 3-хлорпропен-1, Б – гексадиен-1,5, В – гександиол-2,5, Г – гексадиен-2,4; Д – этаналь и этандиаль (в соотношении 2:1); в) А – 2,3-диметил-2-хлоробутан, Б – 2,3-диметилбутен-2, В – 2,3-диметилбутандиол-2,3, Г – 2,3-диметилбутадиен-1,3.

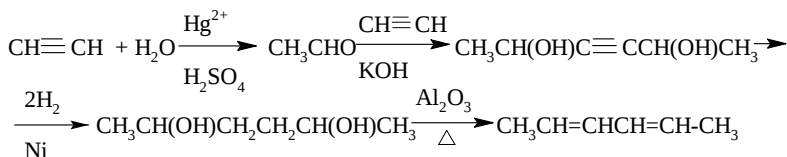
Задача 11. а) А – пропен, Б – 3-хлорпропен-1, В – аллилмагниихлорид, Г – гексадиен-1,5;

б) А – $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{MgCl}$, Б – $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OMgCl})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, В – 2,4-диметилпентен-4-ол-2, Г – 2,4-диметилпентадиен-1,3; в) А – 1,2,3-трибромпропан, Б – 2,3-дибромпропен, В – пропадиен.

Задача 12. Бромируют изобутилен в аллильное положение (NBS) и полученный галогенид вводят в реакцию Вюрца.

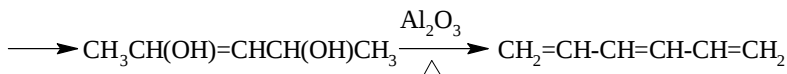
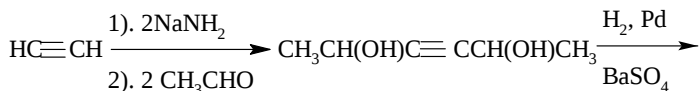
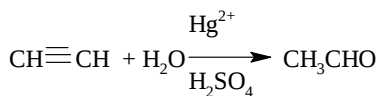
Задача 13. Толуол хлорируют на свету, хлористый бензил с $\text{NaC}\equiv\text{CNa}$ дает 1,4-дифенилбутин-2, который гидрируют до 1,4-дифенилбутена-2, последний гидроксилируют, а затем полученный диол дегидратируют.

Задача 14.



Задача 15. Метод Фаворского: из метилацетилена и ацетона (синтезированного из метилацетилена) получают 2-метилбутин-3-ол-2, его гидрируют до 2-метилбутен-3-ола-2, который подвергают дегидратации.

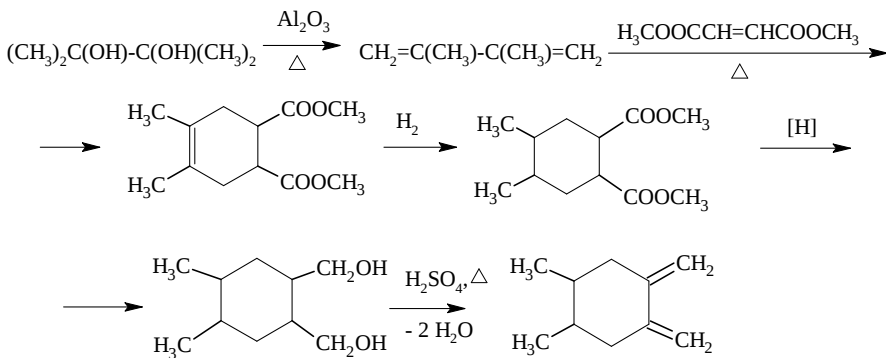
Задача 16.



Задача 17. Циклогексан бромруют, дегидробромруют, затем проводят аллильное бромирование NBS и полученный 3-бромциклогексен вводят в реакцию Вюрца.

Задача 18. Из ацетилена получают ацетиленид натрия, который алкилируют бромэтаном (из этилена); синтезированный бутин-1 металируют амидом натрия и алкилируют аллилбромидом. Конечный продукт получают стереоселективным *цис*-восстановлением гексен-1-ина-4 (восстановление на катализаторе Линдлара).

Задача 19.

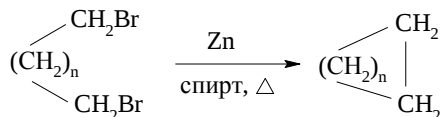


Задача 20. 1 способ: из пропилена (полученного из пропанола-1) синтезируют изопропилмагнийбромид и ацетон; реагируя между собой (после гидролиза), эти вещества дают 2,3-диметилбутанол-2, который дегидратируют, окисляют по Вагнеру и образующийся пинакон подвергают дегидратации над Al_2O_3 .

2 способ: пропанол-1 дегидратируют, гидратируют и окисляют, полученный ацетон восстановительной димеризацией превращают в пинакон, последний дегидратируют над Al_2O_3 .

АЛИЦИКЛЫ

Задача 1. Одним из методов синтеза циклоалканов является внутримолекулярный вариант реакции Вюрца:



а) циклопропан; б) метилциклобутан; в) 1,1,3-триметилциклобутан; г) 1,3-диметилциклопентан; д) 1,2-диметил-4-этилциклопентан.

Задача 2. а) 1,4-дибромобутан; б) 1,3-дибромобутан; в) 1,4-дибромо-2-метилбутан; г) 1,4-дибромо-2,3-диметилбутан; д) 1,4-дибромо-2-метилпентан.

Задача 3. а) циклопропан; б) 1,1-дихлоро-2,3-диметилциклопропан; в) циклогексен; г) цикlopentanон; д) метилциклогексан; е) 1-метил-2-этилциклопропан

Задача 4. Присоединением 2 молекул HBr по схеме 1,4-присоединения синтезируют 2,4-дибромо-2,4-диметилпентан, а затем его кипятят с цинком.

Задача 5. 1-метилциклопентен; 3-метилциклопентен; 4-метилциклопентен, метиленициклопентан.

Задача 6. Гликоли превращают в дигалогеналканы, а затем, используя внутримолекулярный вариант реакции Вюрца, синтезируют алициклические углеводороды: а) пропандиол-1,3; б) 2-метилбутандиол-1,4; в) 2,2-диметилпропандиол-1,3; г) 2,3-диметилбутандиол-1,4.

Задача 7. Бромируют цикlopentan (hv) и образующийся бромоциклопентан используют в реакции Вюрца.

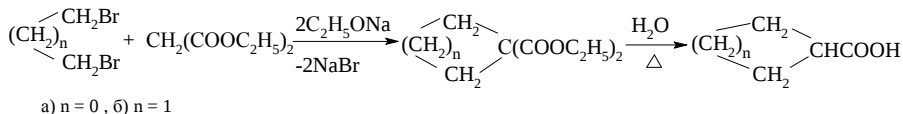
Задача 8. а) А – 3-хлоропропен-1, Б – гексадиен-1,5; В – 1,6-дибромогексан, Г – циклогексан; б) А – циклогексанон, Б – циклогексанол, В – циклогексен, Г – циклогексан; в) А – циклогексен, Б – циклогексан.

Задача 9. а) бутadiен-1,3 и акрилонитрил; б) 2,3-диметилбутadiен-1,3 и диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты; в) гексадиен-2,4 и малеиновый ангидрид; г) бутadiен-1,3 и циклогексен-3-карбальдегид; д) пентадиен-1,3 и акриловая кислота.

Задача 10. В реакции Дильса-Альдера образуются соединения с циклогексеновым циклом. Из числа приведенных в условии задачи структур имеется

только одно соединение “д” – метилциклопентен, которое не может быть получено этим методом.

Задача 11.

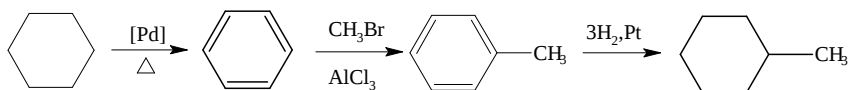


Задача 12. а) из 1,3-дибромобутана (см. № 1); б) из 1,2-дибромопропана синтезируют метилциклопропанкарбоновую кислоту (см. № 11), затем COOH -группу трансформируют в H .

Задача 13. В данном случае протекает реакция Густавсона с замыканием двух трехчленных циклов, продуктом реакции является спиропентан.

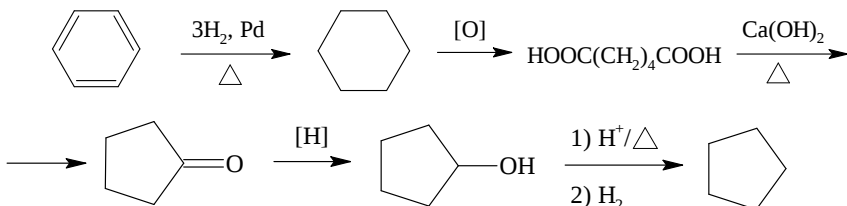
Задача 14. Проводят аллильное бромирование NBS, затем гидробромирование в присутствии H_2O_2 . Циклопропан – продукт внутримолекулярной реакции Вюрца 1,3-дибромопропана.

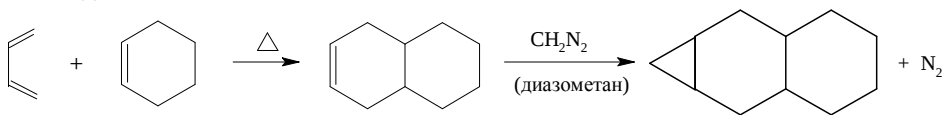
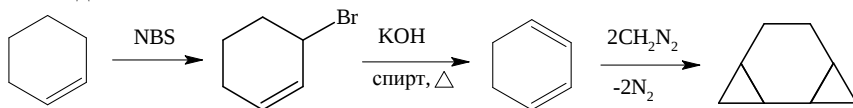
Задача 15.



Задача 16. а) диеновым синтезом между пентадиеном-1,3 и этиленом получают 3-метилциклогексен, который затем гидрируют; б) из ацетилена циклотримеризацией синтезируют бензол, который алкилируют этиленом (из ацетилена) и этилбензол гидрируют; в) толуол бромуют диоксандибромидом, гидрируют до 1-бromo-4-метилциклогексана, который последовательно дегидробромируют и бромуют; г) алкилированием бензола пропиленом (в присутствии H_3PO_4) получают изопропилбензол, который гидрируют.

Задача 17.

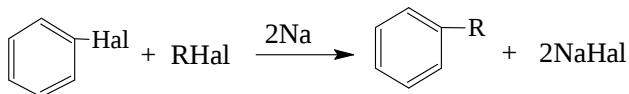


Задача 18.**Задача 19.****АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Задача 1. а) и е) изопропилбензол; б) 1-метил-4-*трет.*бутилбензол; в) 1,4-дигрет.-бутилбензол; г) и д) *трет.*бутилбензол; ж) дифенилметан; з) тетралин; и) А – этилфенилкетон, Б – пропилбензол; к) этилбензол.

Задача 2. а) бензол; б) толуол; в) этилбензол и *о*-ксилол; г) толуол; д) *м*-ксилол; е) *п*-ксилол.

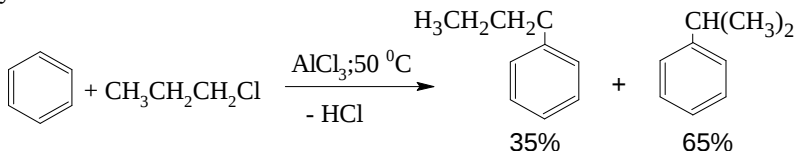
Задача 3. Классическим способом синтеза алкилбензолов является реакция Вюрца-Фиттига, заключающаяся во взаимодействии смеси алкил- и арилгалогенидов с металлическим натрием.



а) $R=C_2H_5$; б) $R=(CH_3)_2CH$; в) $R=(CH_3)_2CHCH_2$; г) $R=C_6H_5CH_2$

Задача 4. Реакция Фриделя-Крафтса представляет собой общий метод прямого введения алкильной группы в ароматическое кольцо. Арены легко алкилируются под действием самых разнообразных алкилгалогенидов, аллилгалогенидов, бензилгалогенидов и триарилметилгалогенидов в присутствии $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$ и других кислот Льюиса. Ароматические соединения, содержащие электроноакцепторные заместители NO_2 , NO , CN , $COOR$ и др., не алкилируются в условиях реакции Фриделя-Крафтса. Этот метод алкилирования, как синтетический способ, имеет три недостатка, ограничивающих его применение в органическом синтезе. Первый из них связан с образованием значительного количества продуктов полиалкилирования. Это обусловлено тем, что первоначально образующийся продукт алкилирования более реакционно способен, чем исходный арен. Для того, чтобы свести полиалкилиро-

вание к минимуму, используют большой избыток исходного ароматического углеводорода. Другой недостаток метода связан с изомеризацией алкилирующего агента в ходе реакции, в результате чего образуется смесь изомерных продуктов.

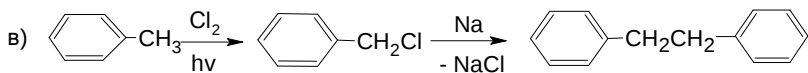
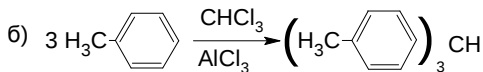
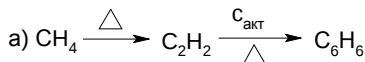


Третий недостаток связан с миграцией алкильных групп в конечном продукте реакции.

Задача 5. а) алкилирование; б) дегидрирование; в) гидрирование; г) дегидратация, затем восстановление; д) дегидрохлорирование, затем гидрирование, е) восстановление по Клеменсену.

Задача 6. а) 1 способ – бензол алкилируют этиленом (в присутствии H_3PO_4) или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (в присутствии AlCl_3), 2 способ – бензол ацилируют ацетилхлоридом (в присутствии AlCl_3), затем полученный ацетофенон восстанавливают по Клеменсену до этилбензола; б) дегидрируют этилбензол; в) бензол алкилируют пропиленом (см 6а); г) бензол алкилируют пропиленом, полученный изопропилбензол хлорируют на свету и обрабатывают спиртовым раствором KOH ; д) бензол алкилируют 3-бромпропеном-1 (в присутствии AlCl_3); е) бензол ацилируют хлорангидридом пропионовой кислоты, полученный этилфенилкетон восстанавливают до вторичного спирта, который далее дегидратируют; ж) толуол алкилируют изобутиленом (в присутствии H_3PO_4).

Задача 7. а) бензол получают циклотримеризацией ацетилена, его алкилируют пропиленом, полученный изопропилбензол броморируют в условиях S_R (на свету); б) бензол хлорируют в присутствии AlCl_3 , хлоробензол алкилируют пропиленом и окисляют боковую цепь KMnO_4 ; в) хлорированием толуола на свету синтезируют хлористый бензил, который вводят в реакцию Вюрца; г) из ацетилена, действием NaNH_2 и CH_3I синтезируют метилацетилен, который циклотримеризацией превращают в 1,3,5-триметилбензол; д) реакцией Дильса-Альдера между бутадиеном-1,3 и этиленом синтезируют циклогексен, который дегидрируют до бензола и его алкилируют этиленом до этилбензола; е) из ацетилена и амида натрия синтезируют динатрийацетилендиид, который вводят в реакцию с 2 молями бромобензола (синтезированным бромированием бензола).

Задача 8.

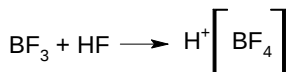
Задача 9. а) бензол синтезируют циклотримеризацией ацетилена, его алкилируют этиленом; б) этилбензол (см.9а) хлорируют на свету и дегидрохлорируют; в) винилбензол (см.9б) бромруют и дегидробромуют; г) ацетилен циклотримеризацией превращают в бензол, бромуют в присутствии AlCl_3 . Дифенил получают конденсацией бромобензола под действием меди (реакция Ульмана); д) этилбензол (см.9а) бромуют (AlCl_3) и образующийся 4-бромэтилбензол используют в реакции Вюрца.

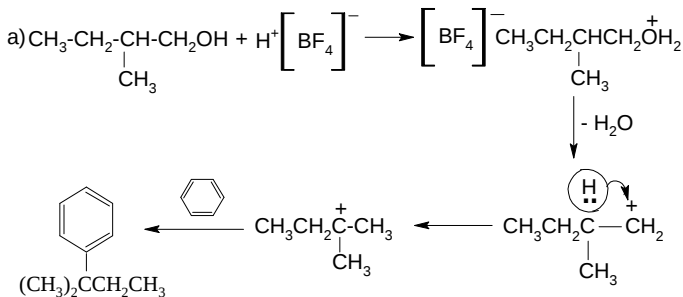
Задача 10. Действием PCl_5 получают 1-фенил-1-хлорэтан и его вводят в реакцию Вюрца.

Задача 11. При алкилировании бензола хлористым аллилом в присутствии AlCl_3 (реакция Фриделя-Крафтса) образуется 3-фенилпропен-1, а в присутствии H_2SO_4 2-фенил-1-хлорпропан (алкилирование алкенами). Для синтеза 1,3-дифенилпропана можно использовать следующую схему: 3-фенилпропен-1 гидробромуют в присутствии H_2O_2 и образующимся бромидом алкилируют бензол (AlCl_3).

Задача 12. Реакция алкилирования аренов сопровождается перегруппировкой алкильного радикала. Перегруппировка алкилкатиона в наиболее устойчивую структуру является характерным свойством карбокатионов и она имеет место во всех случаях, когда по ходу реакции образуется менее устойчивый из изомерных карбокатионов.

Алкилирование аренов спиртами проводят в присутствии Н-кислот или кислот Льюиса, но в последнем случае необходимо наличие сокатализатора – источника протона.



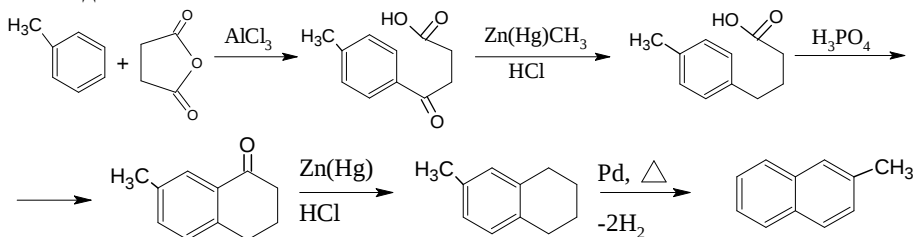


трет. пентилбензол

б), в), г) – см. 12а.

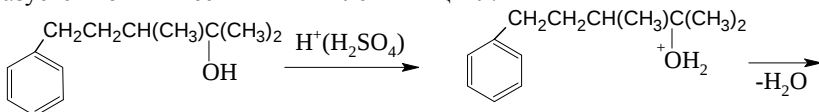
Задача 13. Способность атома галогена в R-Hal к комплексообразованию с AlCl_3 или другой кислотой Льюиса резко уменьшается от фтора к йоду, вследствие этого активность алкилгалогенидов в качестве алкилирующих агентов в реакции Фриделя-Крафтса уменьшается в ряду $\text{R-F} > \text{R-Cl} > \text{R-Br} > \text{R-I}$.

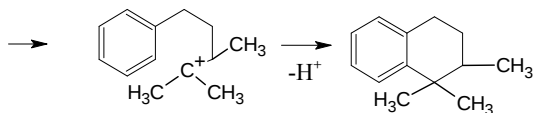
Задача 14.



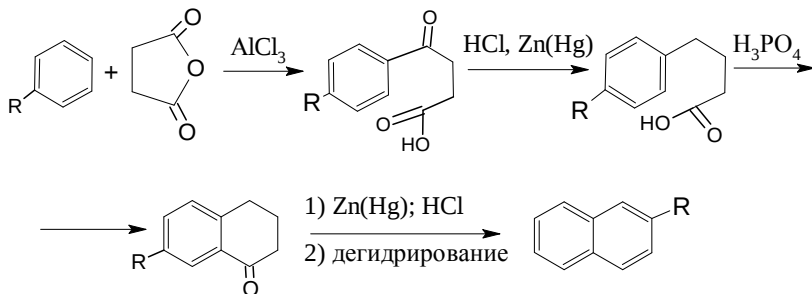
Для хлорангидридов и ангидридов алифатических кислот в реакции с аренами, содержащими заместители первого рода, наблюдается очень высокая селективность замещения в n -положении. Поэтому первоначальный заместитель в бензольном кольце оказывается в β -положении в нафталиновом цикле.

Задача 15. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу может происходить и внутримолекулярно. Циклизация осуществляется только в том случае, когда образуется новый шести- и пятичленный цикл.

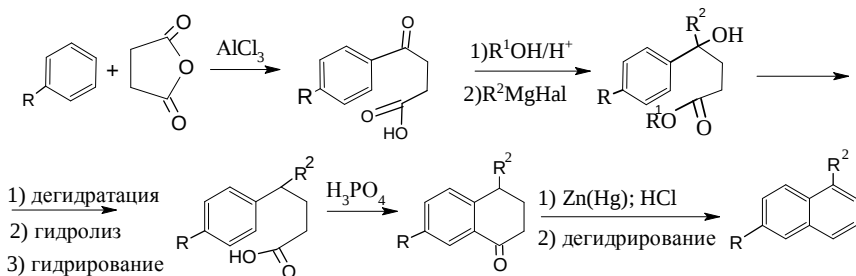




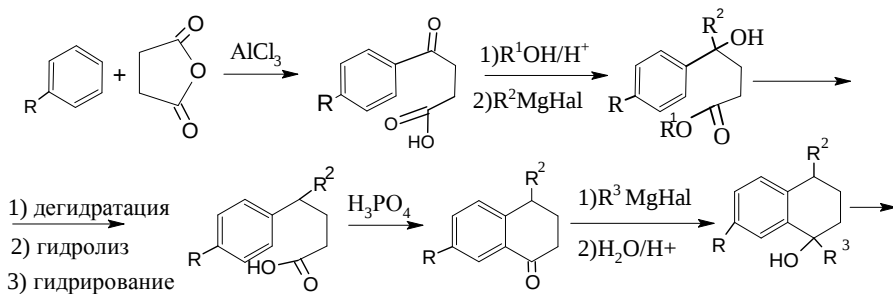
Задача 16. Одним из методов, используемых для получения некоторых производных нафталина, является синтез Хеуорса.



б) $\text{R}=\text{CH}_3$.



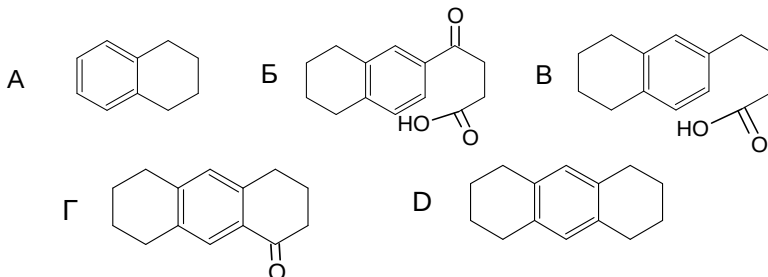
а) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$; д) $\text{R}=\text{R}^2=\text{CH}_3$; е) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$.



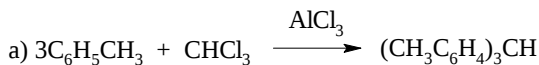


в) $R=H$, $R^2=R^3=CH_3$; г) $R=R^3=CH_3$; $R^2=H$.

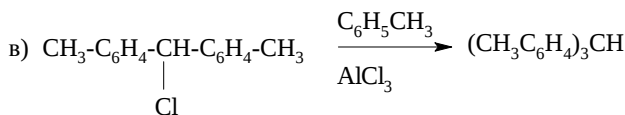
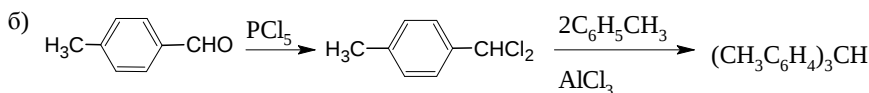
Задача 17.



Задача 18.



оптимальный вариант



Задача 19. Бензоиновой конденсацией бензальдегида (приготовлен окислением толуола) синтезируют бензоин, затем восстановлением и обработкой PBr_3 получают 1,2-дибромо-1,2-дифенилэтан, дегидробромирование которого приводит к дифенилацетилену.

Задача 20. Из толуола получают хлорангидрид бензойной кислоты (окисление до бензойной кислоты и действие PCl_5). Бензол ацилируют хлорангид-

ридом (в присутствии AlCl_3) до дифенилкетона и его бимолекулярно восстановливают в 1,2-дифенилэтандиол-1,2 (пинакон). Пинаколиновой перегруппировкой последнего и восстановлением образовавшегося кетона получают 1,1,1,2-тетрафенилэтан.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Задача 1. а) 2-бromo-2-метилбутан; б) 2-хлоробутан; в) 1-бромобутан; г) 1,2-дибромoproпан; д) 2,2-дибромoproпан; е) 1,2,3,4-тетрахлоробутан; ж) хлорoэтен; з) 3-бromo-3-метилбутен-1 (основной продукт); и) 3-хлоробутен-1 и 1-хлоробутен-2.

Задача 2. а) 2-бромoproпан; б) 2-метил-1-хлорoproпан; в) 2,2-дихлорoproпан; г) 2-иодобутан; д) фторобензол.

Задача 4. а) 1-фенилбромoэтан (S_R); б) *o*- и *n*-бромoэтилбензолы (S_E). В качестве катализаторов можно использовать также AlBr_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , ZnCl_2 и другие кислоты Льюиса.

Задача 5. 1-фенилбромoэтан; 2-фенилбромoэтан; 2-метилбромобензол; 3-метилбромобензол; 4-метилбромобензол. Прямым бромированием можно получить 1-фенилбромoэтан (на свету по S_R) и 2-метилбромобензол и 4-метилбромобензол (в присутствии AlCl_3 по S_E).

Задача 6. а) бензол нитруют, затем хлорируют (AlCl_3); б) бензол хлорируют (AlCl_3), затем нитруют; в) толуол окисляют, а затем бромруют; г) толуол бромуют и метильную группу превращают в COOH окислением KMnO_4 ; д) толуол хлорируют в условиях S_R (на свету); е) бензол хлорируют двухкратным количеством хлора в присутствии AlCl_3 и затем нитруют; ж) толуол хлорируют в присутствии AlCl_3 , затем бромуют на свету.

Задача 7. а) гидроксил спирта замещают на бром действием HBr или PBr_3 ; б) проводят дегидратацию и затем аллильное бромирование (NBS); в) проводят дегидратацию и бромирование; г) пропанол-2 окисляют до ацетона и обрабатывают PCl_5 ; д) последовательно проводят дегидратацию, бромирование, дегидробромирование и полученный пропин гидробромируют; е) из пропанола-2 синтезируют пропин (см 7д) и гидробромируют в присутствии H_2O_2 .

Задача 8. а) дегидробромируют и гидрохлорируют; б) гидробромируют в присутствии H_2O_2 и обрабатывают KI ; в) после гидратации и окисления образуется бутанон-2, который обрабатывают PCl_5 ; г) реакцией Вюрца синтезируют 2,3-диметилбутан, далее бромуют (2 моля).

Задача 9. а) проводят аллильное хлорирование, потом бромирование; б) хлористый аллил (см. 9а) вводят в реакцию Вюрца и гексадиен-1,5 гидрохлорируют (2 моля); в) бромуют в аллильное положение (NBS), затем гидробромируют в присутствии H_2O_2 .

Задача 10. а) хлоробензол получают хлорированием бензола в присутствии железа; б) в промышленности синтезируют жидкофазным хлорированием толуола в присутствии FeCl_3 ; в) 3-нитрохлоробензол получают хлорированием нитробензола в присутствии иода; г) получают жидкофазным хлорированием толуола при УФ-облучении или в присутствии 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила.

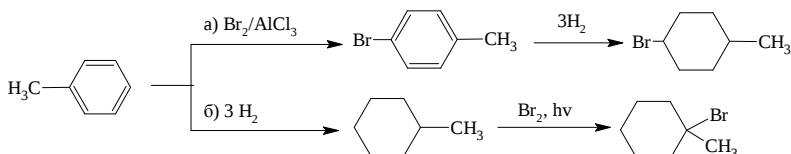
Задача 11. а) см. 7б; б) пропанол-1 последовательно дегидратируют, гидратируют, затем пропанол-2 окисляют до ацетона и обрабатывают PCl_5 ; в) см. 7д.

Задача 12. а) 4,4-диметилпентен-2; б) 1-(1-метилциклопентил)пропен-1.

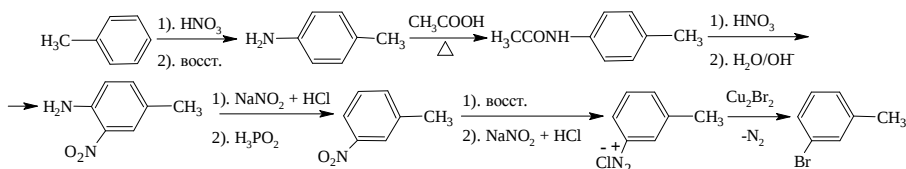
Задача 13. а) гидробромированием пропилена в присутствии H_2O_2 ; б) гидрохлорированием пропилена; в) гидрохлорированием пропина; г) гидробромированием ацетилена; д) аллильным хлорированием (450°C) пропилена; е) хлорированием толуола на свету в условиях S_R ; ж) обработкой 1-бромпропана KI .

Задача 14. Дегидрированием этилбензола получают стирол, который гидробромруют в присутствии H_2O_2 , а затем бромруют (в присутствии AlCl_3).

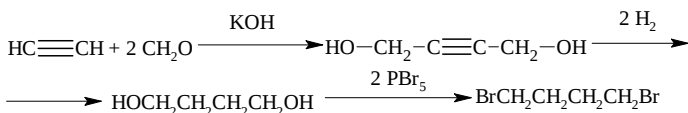
Задача 15.



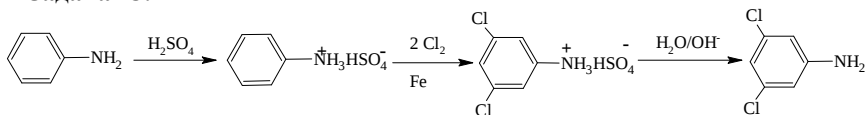
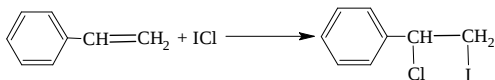
Задача 16.



Задача 17.



Задача 18. Из пропилена готовят пропин (бромирование и дегидробромирование), его бромруют NBS до 3-бромпропина-1 и затем гидрохлорируют.

Задача 19.**Задача 20.**

электрофильное присоединение

СПИРТЫ

Задача 1. а) 2-метилпропанол-2; б) 2-метилбутанол-2; в) 2,4-диметилпентанол-2; г) 1-метилциклогексанол.

Задача 2. а) 1-бromo-2-метилпропан; б) 2-бromo-3,3-диметилбутан; в) 3-хлоропропен-1; г) 2,3-дихлоропентан.

Задача 3. а) 2-метилпропанол-2; б) 1-фенилэтанол; в) этанол; г) 3-метилбутанол-2.

Задача 4. Изомерных пентильных спиртов – 8. Пентанол-1 – $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ и CH_2O ; пентанол-2 – бутаналь и метилмагнийбромид; пентанол-3 – пропаналь и этилмагнийбромид; 2-метилбутанол-1 – втор. $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ и CH_2O ; 2-метилбутанол-2 – ацетон и этилмагнийбромид; 3-метилбутанол-2 – этаналь и изопропилмагнийбромид; 3-метилбутанол-1 – изобутилмагнийбромид и метаналь; 2,2-диметилпропанол-1 – трет. бутилмагнийхлорид и метаналь.

Задача 5. а) окисляют по Вагнеру; б) гидратируют, дегидратируют и затем проводят гидроксирование; в) гидратируют.

Задача 6. а) 3,3-диметилбутанол-1; б) 2-метилпропанол-1; в) 2-метилциклопентанол; г) 3-метилбутанол-2; д) 3-фенилбутанол-2; е) 1,2-диметилциклопентанол.

Задача 7. а) бутаналь; б) бутен-1; в) метаналь и пропилмагнийбромид; г) 1-хлоробутан; д) восстановление LiAlH_4 метилбутирата.

Задача 8. а) бензальдегид вводят в реакцию с метилмагнийбромидом и гидролизуют; б) окисляют до бензальдегида и далее см. № 8а; в) стирол гидратируют; г) фенилметилкетон восстанавливают LiAlH_4 ; д) ацилированием бензола хлористым ацетилом (AlCl_3) синтезируют ацетофенон и его восстанавливают.

Задача 9. а) гидроборируют и окисляют; б) гидролизуют; в) из 1-бромобутана готовят бутилмагнийбромид и на последний действуют формальдегидом.

Задача 10. В скобках указаны номера способов: бутандиол-1,4 (2,3); бутандиол-1,3 (3); бутандиол-1,2 (1,3); бутандиол-2,3 (1,3,4); 2-метилпропандиол-1,2 (1,3); 2-метилпропандиол-1,3 (2,3).

Задача 11. а) дегидробромируют, затем бромруют в аллильное положение (NBS) и гидролизуют; б) дегидробромируют и гидроксилируют (реакция Вагнера); в) гидратируют; г) см. 11в; д) гидроборируют и окисляют.

Задача 12. Дегидратируют, хлорируют при 450°C (аллильное хлорирование) и гидролизуют до аллилового спирта, который окисляют по Вагнеру.

Задача 13. Дегидратацией получают изобутилен, который подвергают гидроборированию-окислению.

Задача 14. а) Непригоден, так как при бромировании пропана преимущественно образуется 2-бромпропан; б) пригоден; в) пригоден; г) пригоден.

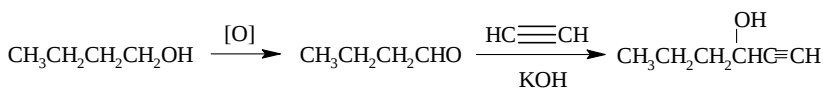
Задача 15. а) проводят дегидратацию и либо окисление по Вагнеру, либо гидроксилирование; б) осуществляют дегидратацию и гидратацию; в) см.12.

Задача 16. Ацетилен обрабатывают амидом натрия и этилбромидом (из ацетилен), полученный бутин превращают по реакции Кучерова в бутанон-2, затем его восстанавливают.

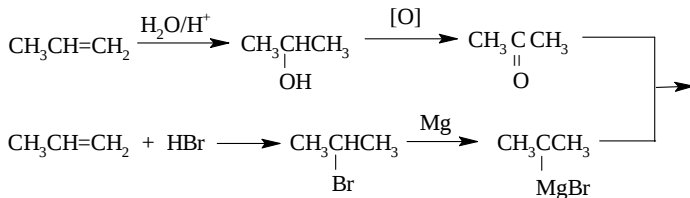
Задача 17. Из метилацетилен по реакции Кучерова синтезируют ацетон, а затем реакцией Фаворского из метилацетилен и ацетона получают 2-метилпентин-3-ол-2.

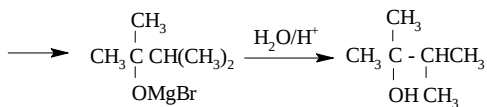
Задача 18. Пропилен гидратацией и окислением превращают в пропанон, а бромированием с помощью NBS и обработкой магнием в эфире – в аллилмагнийбромид. При взаимодействии этих веществ образуется 2-метилпентен-4-ол-2.

Задача 19.



Задача 20. Из пропилена гидратацией и окислением получают пропанон, его обрабатывают изопропилмагнийбромидом. Последний готовят из бромистого изопропила, полученного гидробромированием пропилен.





ФЕНОЛЫ

Задача 1.

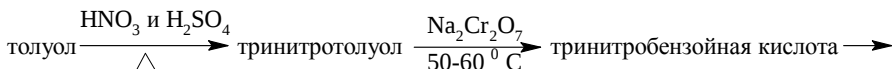
- а) и б) фенолят натрия (А) $\longrightarrow$ фенол;
 в) гидропероксид кумила (А) $\longrightarrow$ фенол и ацетон;
 г) гидросульфат бензеназона (А) $\longrightarrow$ фенол;
 д) *n*-бензохинон (А) $\longrightarrow$ гидрохинон;
 е) галловая кислота (А) $\longrightarrow$ пирогаллол;
 ж) динатриевая соль резорцина (А) $\longrightarrow$ резорцин.

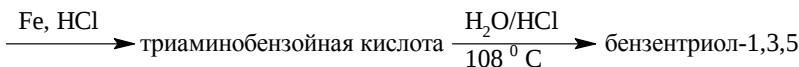
Задача 2. а) сплавление щелочных бензенсульфонатов с твердым КОН или NaOH при 300-350 °С; б) замещение хлора на гидроксил при нагревании с 15-20 %-м водным раствором при 360-390 °С; в) окисление кумола до гидропероксида кумола, который разлагают под действием разбавленной серной кислоты; г) диазотирование первичного амина, с последующим разложением соли диазона в водном растворе серной кислоты.

Задача 3. а) проводят деметилирование действием HI; б) щелочным плавлением 2-гидроксibenzenсульфоновой кислоты, полученной сульфонированием фенола; в) получают щелочным плавлением бензенидисульфоновой-1,3 кислоты, которую готовят сульфонированием бензола; г) хлоробензол нитруют до 2,4-динитрохлоробензола, затем его гидролизуют в 2,4-динитрофенол и последний нитруют.

Задача 4. а) получают щелочным плавлением нафталинсульфоновой-2 кислоты, приготовленной сульфонированием нафталина при температуре 160 °С; б) нитрованием нафталина получают 1-нитронафталин, который восстанавливают. Обработка нафталинамина-1 разбавленной серной кислотой приводит к образованию нафтола-1.

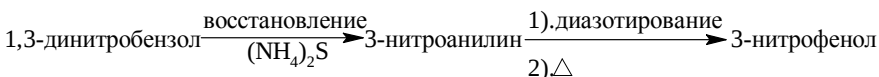
Задача 5.





Задача 6. Из бензола синтезируют фенол (см.2), взаимодействием последнего с формальдегидом получают смесь 2- и 4-(гидроксиметил)фенолов, которую разделяют перекристаллизацией.

Задача 7. Из бензола синтезируют фенол (см.2) и его нитруют разбавленной азотной кислотой. Полученную смесь *o*- и *n*-нитрофенолов разделяют перегонкой с водяным паром (*n*-нитрофенол не перегоняется с водяным паром); *m*-нитрофенол получают по следующей схеме:



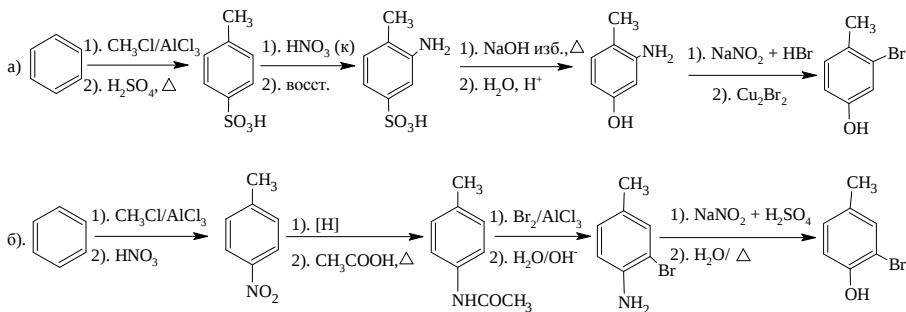
Получать этот изомер щелочным плавлением соли 3-нитробензенсульфоновой кислоты не целесообразно, т.к. возможно частичное нуклеофильное замещение нитрогруппы.

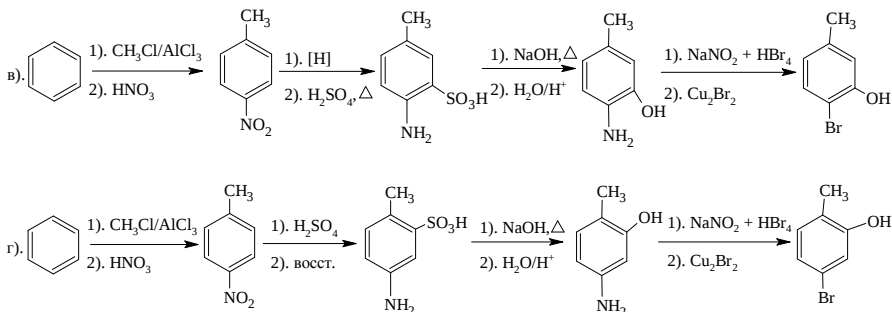
Задача 8. 1 метод – бензол хлорируют в присутствии AlCl_3 , а затем нитруют до 2,4-динитрохлорбензола и его гидролизуют. 2 метод – из бензола готовят фенол (см.2) и нитруют (2 моля).

Задача 9. Сульфонированием толуола синтезируют 4-метилбензендисульфоновую-1,3 кислоту, а затем щелочным плавлением ее соли получают конечный продукт.

Задача 10. а) *o*-нитрофенол (см. 7а) хлорируют до 2-нитро-4-хлорофенола и нитрогруппу восстанавливают по Зинину; б) см.10а; в) 2,4-динитрофенол (см. 8) частично восстанавливают сульфидом натрия.

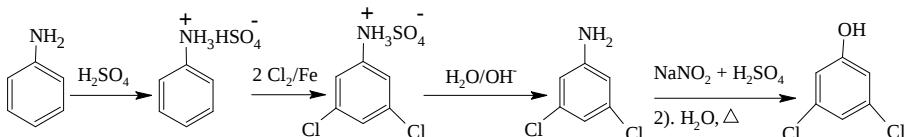
Задача 11.





Задача 12. Реакция щелочного плавления сульфонатов представляет процесс нуклеофильного ароматического замещения. Электроноакцепторные заместители увеличивают скорость нуклеофильного замещения, а электронодонорные замедляют. Образование на первой стадии 3-гидроксибензенсульфоновой кислоты протекает в более мягких условиях, чем ее превращение в резорцин на второй стадии. Это обусловлено заменой электроноакцепторного заместителя (SO_3H , на первой стадии) на электронодонорный (OH , на второй стадии).

Задача 13.



АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

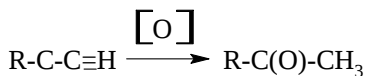
Задача 1. а) бутанон-2; б) пропаналь; в) и г) пропанон; д) бензальдегид; е) бензофенон; ж) *n*-толуиловый альдегид; з) фенилэтаналь.

Задача 2. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, при окислении вторичных спиртов – кетоны. Первичные и вторичные спирты превращаются соответственно в альдегиды и кетоны при пропускании паров спирта над медным катализатором при температуре 200–300 °С.

а) 3-метилбутанол-1; б) 3-метилбутанол-2; в) 3,3-диметилбутанол-2; г) 2-метилпропанол-1.

Задача 3. а) (1-метилциклогексил)этанон; б) не пригоден, так как образуется смесь двух кетонов – октанона-3 и октанона-4; в) бутанон-2; г) не пригоден, возможно образование двух кетонов – фенилпропанона-2 и фенилпропанона-1.

Задача 4. Гидратацией ацетилен в условиях реакции Кучерова получают уксусный альдегид. Гидратацией алкилацетиленов – алканоны-2.



а) пентин-1; б) 3-метилпентин-1; в) 3,3-диметилбутин-1.

Задача 5. а) пропаналь; б) пропанон, пентанон-2, гептанон-3; в) пропанон, 4-метилпентанон-2 и 2,6-диметилгептанон-4; г) метилпропаналь.

Задача 6. а) этановая кислота; б) метилпропановая кислота; в) смесь муравьиной и 2-метилпропановой кислот; г) смесь метановой и 2,2-диметилпропановой кислот; д) 3-метилбутановая кислота.

Задача 7. а) формилируют бензол по Гаттерману-Коху; б) окисляют до бензальдегида действием хромового ангидрида в растворе уксусного ангидрида; в) бензиловый спирт окисляют $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; г) кислоту переводят в хлорангидрид и восстанавливают; д) гидролизуют дихлорофенилметан.

Задача 8. а) бутен-1 гидробромируют в присутствии H_2O_2 , гидролизуют до бутанола-1 и окисляют; б) 1 вариант – последовательно осуществляют гидратацию и окисление; 2 вариант – бутен-2 превращают в бутин-2 (бromирование с последующим дегидробромированием) и проводят гидратацию по Кучерову; в) бутанол-1 окисляют до бутановой кислоты, получают ее кальциевую соль и подвергают пиролизу; г) дегидратацией получают пентен-2, окисляют до гликоля по Вагнеру и далее окисляют хромовой смесью до диона; д) последовательной обработкой PCl_5 и дегидрохлорированием синтезируют фенил-ацетилен, затем проводят гидратацию по Кучерову; е) замещают бром на CN-группу действием KCN , полученный нитрил гидролизуют в кислоту, переводят ее в кальциевую соль и подвергают пиролизу; ж) 1 вариант – димеризацией ацетилена получают винилацетилен, который подвергают гидратации по Кучерову; 2 вариант – из ацетилена получают формальдегид озонолизом, а также ацетон по следующей схеме: гидратация по Кучерову, окисление, обработка Ca(OH)_2 и пиролиз полученной соли. Метилвинилкетон синтезируют кротоновой конденсацией формальдегида и ацетона.

Задача 9. а) проводят гидролиз, затем окисление; б) дегидратацией получают бутен-2, который затем подвергают озонолизу (восстановительное расщепление); в) см. 8е. г) окислением получают уксусный альдегид, далее – кротоновая конденсация.

Задача 10. Этиловый спирт присоединяется к ацетилену в присутствии твердого гидроксида калия с образованием винилэтилового спирта (А). Гидролизом последнего получают ацетальдегид. Этот метод получения уксусного альдегида более удобен экологически и технологически по сравнению с методом Кучерова.

Задача 11. Из изобутилового спирта окислением получают 2-метилпропаналь, а также 3-бromo-2-метилпропен-1 (по схеме: дегидратация, аллильное бромирование N-бромсукцинимидом), из которого готовят реактив Гриньяра, затем последний вводят в реакцию с 2-метилпропаналем и гидролизуют. Окислением полученного спирта получают конечный продукт.

Задача 12. Гидратацией по Кучерову из метилацетиленa получают ацетон, который в результате восстановительной димеризации и последующей пинаколиновой перегруппировки превращают конечный продукт.

Задача 13. а) получают нитрил реакцией с KCN, гидролизуют, превращают в бутановую кислоту, которую затем переводят в хлорангидрид и восстанавливают; б) гидролизом карбида кальция получают ацетилен, который последовательно обрабатывают амидом натрия и 1-бромпропаном. Полученный пентин-1 восстанавливают до пентена-1, затем его последовательно гидробромируют в присутствии H_2O_2 , гидролизуют и окисляют до альдегида; в) получают пентин-1 (см. 13б) и превращают в пентанон-2 по реакции Кучерова; г) 1-бромпропан дегидробромируют и проводят озонлиз (восстановительное расщепление); д) 1-бромпропан гидролизуют до пропанола-1 и окисляют; е) см. 13г; ж) гидролизом и окислением получают пропионовую кислоту, переводят в кальциевую соль, пиролизом синтезируют пентанон-3.

Задача 14. а) из 2-хлорпропана готовят изопропилмагний хлорид, а также уксусный альдегид по следующей схеме: дегидрохлорирование, озонлиз. Из изопропилмагнийхлорида и уксусного альдегида с последующим гидролизом получают 3-метилбутанол-2, который окисляют до кетона;

б) из 2-хлорпропана получают кальциевую соль 2-метилпропановой кислоты $(CH_3)_2CHCN \rightarrow (CH_3)_2CHCOOH \rightarrow (CH_3)_2CHCOO^-Ca^+$ и проводят ее пиролиз.

Задача 15. а) толуол бромируют диоксандибромидом до *n*-бромотолуола, который окисляют до *n*-бромобензальдегида; б) толуол хлорируют на свету до хлористого бензила, обрабатывают KCN и гидролизуют. Из полученной фенилуксусной кислоты готовят кальциевую соль, затем ее подвергают пиролизу.

Задача 16. Толуол окисляют в бензойную кислоту, затем ее переводят в хлорангидрид, которым ацилируют бензол. Полученный бензофенон нитруют.

Задача 17. Пинаколиновой перегруппировкой получают метилтрет.-бутилкетон, далее галоформной реакцией синтезируют пивалиновую кислоту, переводят ее в хлорангидрид и восстанавливают до альдегида.

Задача 18. Пропилен гидробромированием–окислением и последующим окислением превращают в пропаналь, а гидробромированием в присутствии H_2O_2 и обработкой магнием в пропилмагнийбромид. Конечный продукт получают окислением спирта, полученного взаимодействием пропанала с пропилмагнийбромидом.

Задача 19. Ацетилен превращают по реакции Кучерова в ацетальдегид, затем проводят кротоновую конденсацию и гидрируют по двойной связи (лучше защищая альдегидную группу переводом в ацеталь).

Задача 20. Конечный продукт 4-метилпентен-3-он-2 может быть получен в результате кротоновой конденсации ацетона, который, в свою очередь, может быть синтезирован озонолизом симметричного алкена – 2,4-диметилбутена-2 (C_6H_{12}).

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Задача 1. а) окисляют ($KMnO_4$); б) из бромобензола готовят фенилмагний бромид, карбоксилируют и гидролизуют; в) гидролизуют; г) окисляют; д) гидролизуют.

Задача 2. а) бромированием этилена получают 1,2-дибромэтан, далее замещают атомы брома на циангруппы и гидролизуют; б) окисляют этиленгликоль до янтарной кислоты; в) окислением (O_2 , V_2O_5 , $450\text{ }^\circ C$) бензола получают малеиновый ангидрид, гидролизуют его в малеиновую кислоту и гидрируют; г) гидрогалогенирование акрилонитрила идет против правила Марковникова и образует нитрил β -галогенокарбоновой кислоты. Атом галогена замещают на группу CN реакцией с KCN, полученный динитрил гидролизуют.

Задача 3. Действием $SOCl_2$ на пропанол-1 синтезируют 1-хлорпропан, а дегидратацией с последующим гидрохлорированием – 2-хлорпропан. В молекулах 1-хлорпропана и 2-хлорпропана трансформацию атома галогена в $COOH$ осуществляют двумя способами: а) получают нитрил реакцией с KCN, затем проводят гидролиз в кислой среде; б) готовят реактив Гриньяра, обрабатывают его CO_2 и выливают в подкисленную воду.

Задача 4. а) см. 3а; б) см 2а; в) см. 1а; г) гидробромруют в присутствии ROOR, атом галогена трансформируют в CN-группу и гидролизуют; д) окисляют ($KMnO_4$, H^+ , нагревание); е) сложный эфир гидролизуют.

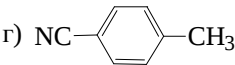
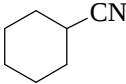
Задача 5. При планировании синтеза карбоновой кислоты через нитрил или с помощью реактива Гриньяра важно, чтобы последний не содержал функциональные группы, которые обычно сами реагируют с реактивом Гриньяра (OH , NH_2 , CHO и т.д.), а также важна доступность нитрилов.

Бензойную кислоту из бромобензола и 2,2-диметилпропановую кислоту из 2-метил-2-хлорпропана лучше получать через реактив Гриньяра, т.к. бромобензол трудно вступает в реакцию нуклеофильного замещения, а взаимодействие 2-метил-2-хлорпропана (третичный галогеноалкан) с KCN приводит к преимущественному образованию алкена. 4-Гидроксипропановую кислоту из 3-хлорпропанола-1 и *n*-нитрофенилуксусную кислоту из *n*-нитробензилхлорида необходимо получать через соответствующие нитрилы.

Задача 6. а) бутановая кислота; б) 2,4-диметилпентановая кислота; в) 2-метилпропановая кислота; г) гександиовая кислота; д) бензойная кислота; е) фталевая кислота; ж) пропановая кислота.

Задача 7.

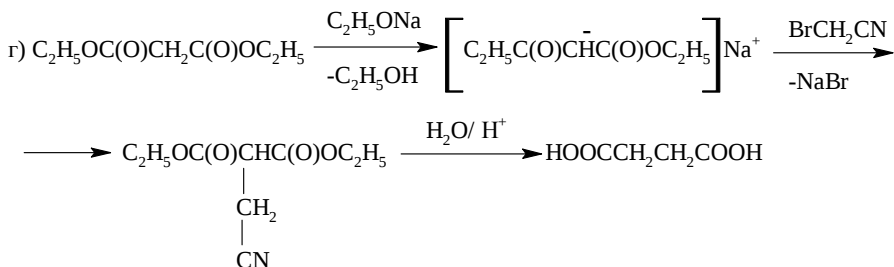
а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CN}$; в) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$
 бутаннитрил 2-метилбутаннитрил 2-метилпропеннитрил

г)  д) $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ е) 
 4-метилбензенкарбонитрил бутандинитрил циклогексанкарбонитрил

Задача 8. Карбоновые кислоты получают по схеме:



Задача 9. а) вещество получают гидрированием малеиновой кислоты; б) из 1,2-дибромоэтана реакцией с KCN (2 моля) получают динитрил, затем проводят гидролиз в кислой среде; в) гидрируют до бутандиола-1,4 и окисляют;



Задача 10. а) окислительный озонлиз; б) пропилен гидробромированием в присутствии ROOR и последующим гидролизом превращают в пропанол-1, который окисляют; в) и г) из пропилена гидробромированием в присутствии и отсутствии ROOR получают 1-бромпропан или 2-бромпропан, далее см 3; д) бромруют в аллильное положение, обрабатывают KCN и гидролизуют.

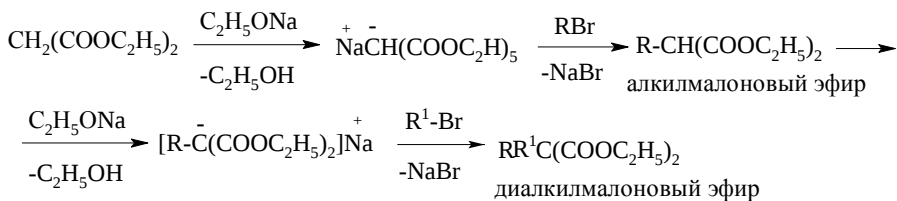
Задача 11. Дегидратацией этанола получают этилен, затем хлорированием с последующим дегидрохлорированием его превращают в ацетилен, к которому присоединяют HCN и гидролизуют.

Задача 12. а) дегидратацией пропанола-1 получают пропилен, присоединяют HBr. В молекуле галогеноалкана трансформацию атома галогена в COOH осуществляют двумя способами: 1) получают нитрил реакцией с KCN, затем проводят гидролиз в кислой среде; 2) готовят реактив Гриньяра, обрабатывают его CO₂ и выливают в подкисленную воду. На последней стадии проводят бромирование 2-метилпропановой кислоты в присутствии красного фосфора; б) из пропанола-1 получают 2-бromo-2-метилпропановую кислоту (см. 12а), затем дегидробромируют и гидробромируют.

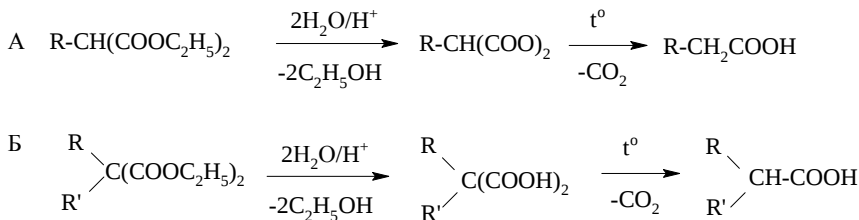
Задача 13. С помощью метилмагнийбромида получают 2-метилпропанол-2, гидроксильную группу замещают на галоген действием реагентов типа PNaI₃, PNaI₅, SOCl₂ или HNaI. Далее по схеме магниорганического синтеза получают 2,2-диметилпропановую (триметилуксусную) кислоту.

Задача 14. а) толуол бромруют (1:1, hv) до бромистого бензила, атом галогена трансформируют в -COOH (см.12); б) полученную *n*-толуиловую кислоту бромруют (1:1, hv). Синтез *n*-толуиловой кислоты осуществляют несколькими способами: 1) формилированием толуола по реакции Гаттермана-Коха с последующим мягким окислением *n*-толуилового альдегида; 2) бромированием толуола в присутствии AlCl₃ синтезируют *n*-бромотолуол, готовят реактив Гриньяра, карбоксилируют и гидролизуют; 3) сульфонированием получают *n*-толуолсульфовую кислоту, ее натриевую соль превращают в нитрил *n*-толуиловой кислоты (NaCN, 350 °C) и гидролизуют.

Задача 15.



При омылении моно- или диалкилмалонового эфира образуются свободные кислоты, которые легко декарбоксилируются при нагревании:



Таким образом, используя малоновый эфир, можно синтезировать моно- и диалкилуксусные кислоты. Планируя синтез кислоты, необходимо выделить в ней основу, оставшуюся от малонowego эфира $>\text{CHCOOH}$, и представить, сколько раз (1 или 2) необходимо алкилировать малоновый эфир и какими галогенопроизводными.

Задача 16. а) из толуола получают фенилуксусную кислоту (см. 14) и бромруют ее в присутствии красного фосфора; б) действием диоксанадибромида получают *n*-бромотолуол, далее см. 14; в) нитрованием толуола получают *n*-нитротолуол, его хлорируют (1:1, $\text{h}\nu$), обрабатывают KCN и гидролизуют; г) см. 14б.

Задача 17. Этанол окисляют в уксусную кислоту, переводят ее в кальциевую соль и подвергают пиролизу, образующийся ацетон обрабатывают HCN. Полученное соединение (циангидрин ацетона) подвергают дегидратации, затем гидролизу. Конечный продукт получают присоединением HBr.

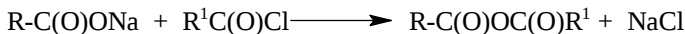
Задача 18. а) бромированием нафталина получают 1-бромонафталин, далее магнийорганическим синтезом его превращают в нафталинкарбоновую-1 кислоту; б) уксусную кислоту переводят в хлорангидрид действием PCl_3 , затем ацилируют нафталин (AlCl_3 , нитробензол) в β -положение и продукт реакции галоформной реакцией переводят в нафталинкарбоновую-2 кислоту.

Задача 19. Из пропилена гидробромированием-окислением или присоединением HBr с последующим гидролизом получают пропанол-1, который окисляют до пропаналя. Кротоновой конденсацией пропаналя получают 2-метилпентен-2-аль, его гидрируют и затем окисляют до кислоты.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КИСЛОТ

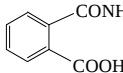
Задача 1. а) этерифицируют этанолом; б) действуют SOCl_2 или PCl_5 ; в) действуют аммиаком, полученную аммониевую соль нагревают; г) обрабатывают раствором NaOH; д) 2-метилпропановую (изомасляную) кислоту переводят в натриевую соль (см. 1г), ацилируют хлорангидридом изомасляной кислоты, который получают по 1б.

Задача 2. Одним из методов получения ангидридов является взаимодействие солей кислот и ацилхлоридов



Задача 3. Щавелевая кислота разлагается в муравьиную кислоту и CO_2 ; малоновая кислота – в уксусную и CO_2 ; глутаровая кислота – на глутаровый ангидрид и воду; адипиновая кислота – в циклопентанон, воду и CO_2 .

Задача 4.

а) N-метилэтанамид (при нагревании); б) N-метилбензенкарбоксамид; в) N-метилпропанамид и пропановая кислота; г)  ; д) $\text{H}_3\text{CHN}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{NHCH}_3$

Задача 5. Переэтерификацией метилпропионата: а) пропанолом-2; б) бутанолом-1; в) этанолом.

Задача 6. а) изопропилэтанат; б) этанамид; в) N,N-диметилэтанамид; г) этановый (уксусный) ангидрид; д) этаноат натрия; е) 4-нитрофенилэтанат.

Задача 7. Реакцией 1-бромoproпана с KCN и последующим гидролизом в кислой среде получают бутановую кислоту, а его гидролизом – пропанол-1, последняя стадия – этерификация.

Задача 8. а) пропаноилхлорид; б) этаноилхлорид; в) бутаноилхлорид; г) этандиоилхлорид.

Задача 9. Чтобы повысить выход сложного эфира, необходимо сдвинуть равновесие вправо. Это достигается либо удалением из реакционной смеси образующейся воды, либо добавлением веществ, связывающих ее.

Задача 10. а) А – этилмагнийбромид, Б – $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOMgBr}$; В – пропановая кислота, Г – этилпропаноат; б) А – 2-гидроксibenzenкарбоксилат натрия (моносалицилат натрия), Б – 2-гидроксibenzenкарбоновая кислота, В – этил-2-гидроксibenzenкарбоксилат; в) А – 2-бromo-2-метилпропан, Б – 2,2-диметилпропаннитрил, В – 2,2-диметилпропановая кислота, Г – 2,2-диметилпропаноилхлорид; г). А – 1,2-дibромoэтан, Б – бутандинитрил, В – бутандиовая кислота, Г – бутандиоилхлорид.

Задача 11. 1 метод: этерификация изомасляной кислоты *трет.*бутиловым спиртом (очень плохой выход);

2 метод: взаимодействие соли изомасляной кислоты с *трет.*бутилбромидом (образуется много изобутилена по реакции E1);

3 метод: взаимодействие хлорангидрида изомасляной кислоты с *трет.*бутилатом натрия (наиболее целесообразный способ).

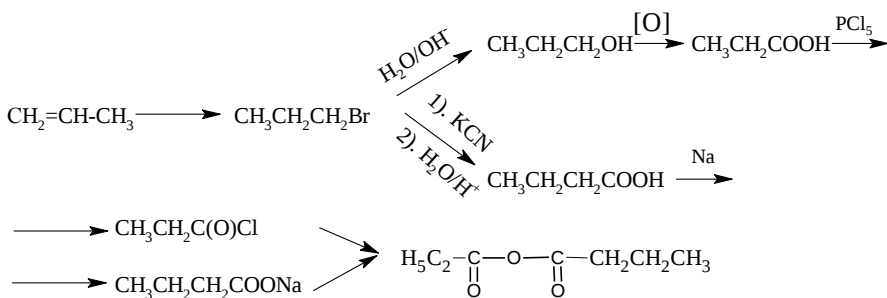
Задача 12. Уксусную кислоту с помощью PCl_5 переводят в хлорангидрид, которым ацилируют *n*-нитрофенол в присутствии основания.

Задача 13. а) из этилена гидратацией синтезируют этанол, а также пропановую кислоту по схеме: гидробromирование, обработка KCN и гидролиз. Конечный продукт получают этерификацией пропионовой кислоты этанолом; б) этилен превращают в ацетилен, к которому присоединяют HCN и гидролизуют. Полученную акриловую кислоту переводят в хлорангидрид с помощью PCl_5 и обрабатывают аммиаком; в) бромированием этилена получают 1,2-дibромoэтан, далее см. 10г.; г) получают янтарную кислоту (см. 10г), которая при нагревании теряет воду, превращаясь в циклический ангидрид.

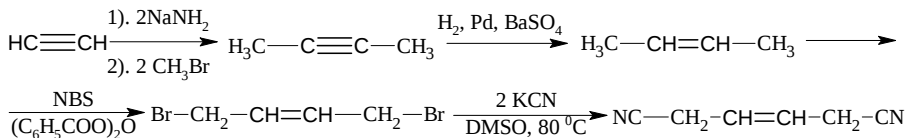
Задача 14. а) толуол хлорируют (1:1, $h\nu$), затем обрабатывают KCN; б) окислением толуола получают бензойную кислоту, которую с помощью PCl_5 переводят в хлорангидрид и обрабатывают аммиаком; в) из хлористого бензила (см. 14а) синтезируют бензиловый спирт (гидролиз), а также *n*-нитрофенилуксусную кислоту по схеме: нитрование в бензольное ядро, обработка KCN и гидролиз. Полученную кислоту с помощью PCl_5 переводят в хлорангидрид, которым ацилируют бензиловый спирт; г) окислением толуола получают бензойную кислоту и ее восстанавливают до бензинового спирта. На последней стадии проводят ацилирование бензинового спирта хлористым бензоилом, полученным взаимодействием бензойной кислоты с PCl_5 ; д) окислением толуола получают бензойную кислоту, которую нитрованием превращают в *m*-нитробензойную кислоту, а восстановлением – в бензиловый спирт. На последней стадии хлорангидрид *m*-нитробензойной кислоты реагирует с бензиловым спиртом; е) сульфонированием толуола синтезируют 4-метилбензенсульфоновую кислоту, а затем щелочным плавлением ее соли получают 4-метилфенол. Конечный продукт получают реакцией хлорагирида бензойной кислоты с 4-метилфенолом.

Задача 15. Способы получения сложных эфиров: этерификация, переэтерификация, ацилирование спиртов ангидридами кислот, взаимодействие солей кислот с галоидными алкилами, ацилирование спиртов хлорангидридами кислот, алкоголиз нитрилов. Способы получения амидов: ацилирование аммиака и аминов галогенангидридами, аммонолиз и аминотиз сложных эфиров, взаимодействие карбоновых кислот с аммиаком и аминами, ацилирование аммиака и аминов ангидридами кислот, перегруппировка Бекмана оксимов кетонов.

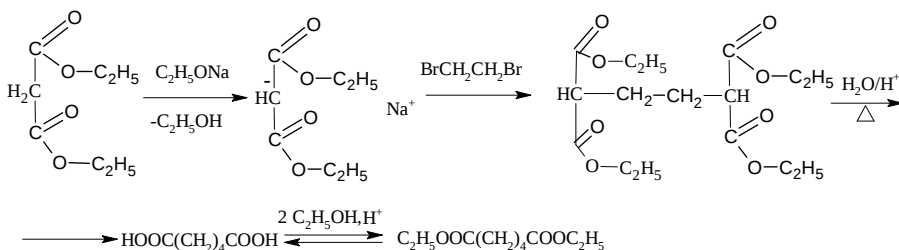
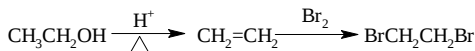
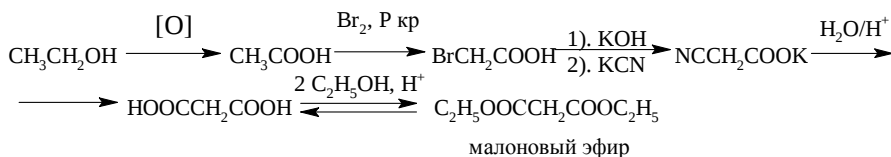
Задача 16.



Задача 17.



Задача 18.



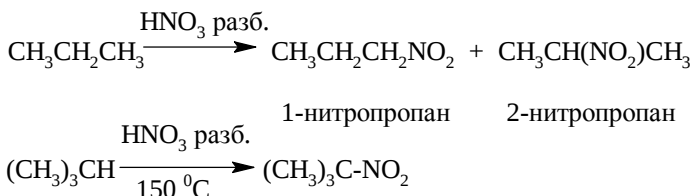
Задача 19. Циклогексанон восстанавливают в циклогексанол, последний дегидратируют в циклогексен, последний бромруют в аллильное положение (NBS) и обрабатывают KCN.

Задача 20. а) из 1-бромпропана (полученный гидробромированием циклопропана) синтезируют пропанол-1, а также изомасляную кислоту по схеме: дегидробромирование, гидробромирование, обработка KCN и гидролиз. Изомасляную кислоту этерифицируют пропанолом-1; б) бромированием циклопропана получают 1,3-дибромпропан, его обрабатывают KCN (1:2) и гидролизуют до глутаровой кислоты, которая при нагревании превращается в конечный продукт.

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Задача 1. а) 2-метил-2-нитробутан (преимущественное нитрование в мягких условиях); б) 3-нитропропен-1; в) нитробензол; г) нитроэтен; д) 4-нитрохлоробензол (преимущественно); е) нитрометан.

Задача 2. Нитрование алканов по М.И. Коновалову проводят разбавленной азотной кислотой при нагревании.

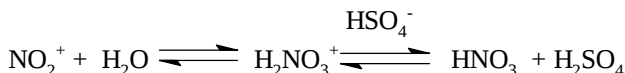


Задача 3. Фенилнитрометан получают нитрованием толуола в условиях реакции Коновалова (S_R). *o*- и *n*-Нитротолуолы синтезируют нитрованием толуола нитрующей смесью. Восстановлением нитросоединений получают первичные амины.

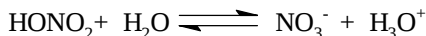
Задача 4. Механизм нитрования бензола нитрующей смесью:



а) присутствие в реакционной смеси воды ухудшает результат реакции, поскольку вода способствует протеканию процесса, обратного образованию нитроний-иона:



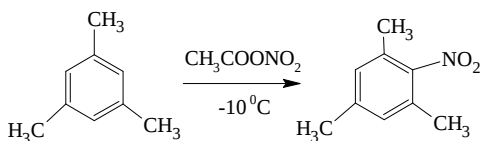
б) разбавленная в воде азотная кислота подвергается протолитической диссоциации и не обладает нитрующими свойствами:



в) азот в катионе аммония NH_4^+ не способен к образованию еще одной σ -связи.

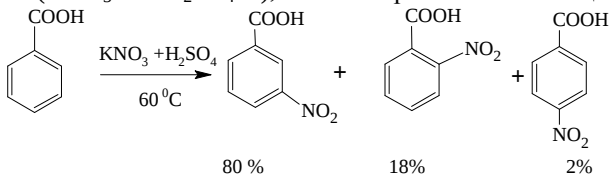
Задача 5. В качестве нитрующих агентов используют азотную кислоту различной концентрации (от разбавленной до 100 %), смеси азотной и серной кислот (нитрующие смеси), тетраоксид азота N_2O_4 , ацетилнитрат (в виде смеси HNO_3 и CH_3COOH), смеси H_2SO_4 с солями $NaNO_3$, NH_4NO_3 . Значительно более экономичным и перспективным представляется нитрование смесью диоксида азота с озоном или с кислородом в присутствии $FeCl_3$, цеолитов. Выбор нитрующего агента и условий нитрования аренов зависит от природы заместителей в бензольном кольце. Природа последнего существенным образом влияет и на направление реакции. Электроноакцепторные заместители дезактивируют ароматическое кольцо, и благоприятствуют образованию *мета*-изомера. Более реакционноспособным является бензольное кольцо, содержащее электронодонорные заместители. Наличие таких заместителей приводит к образованию смеси *орто*- и *пара*-изомеров.

а) 1,3,5-триметилбензол нитруется при $-10^\circ C$ таким мягким нитрующим агентом, как ацетилнитрат:

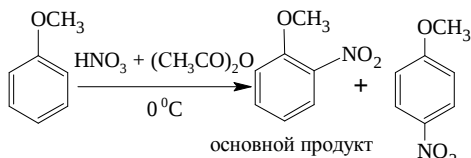


б) 2,4-динитротолуол нитруют в жестких условиях ($110^\circ C$), т.к. NO_2 – сильный электроноакцепторный заместитель. Применяют нитрующую смесь – HNO_3 (дымящая) и 5 % олеум.

в) нитрование бензойной кислоты проводят в довольно жестких условиях – нагреванием с такими реагентами, как дымящая азотная кислота, крепкая нитрующая смесь (HNO_3 к. + H_2SO_4 к.), смесь нитрата калия с конц. H_2SO_4 .



г) нитрование метоксибензола (анизола) осуществляют HNO_3 в уксусном ангидриде.

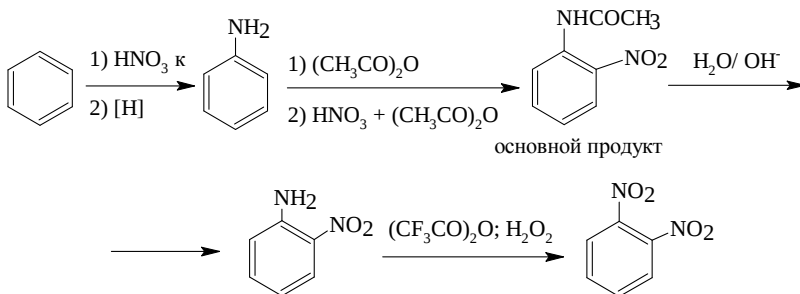


Задача 6. а) А – этилбензол, Б – 4-нитротолуол, В – 4-нитрофенилнитро-

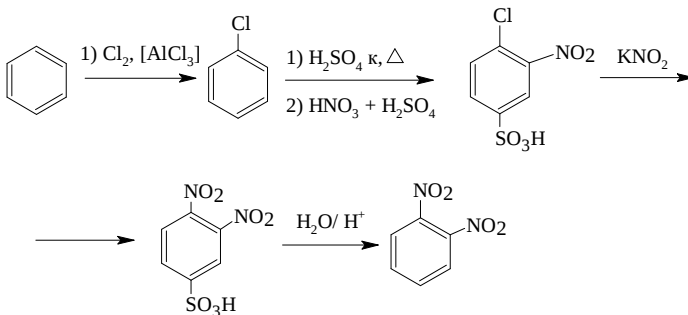
метан; Г – $\left[\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}^+\text{O}^-\text{Na}^+ \right]$; б) А – бромобензол, Б – 4-бромонитро-
бензол, В – 4-бromo-3-хлоронитробензол, Г – 4-нитро-2-хлорофенол; в) А –
бензилхлорид, Б – фенилнитрометан, В – смесь 2-,3- и 4-нитрофенилнитро-
метанов.

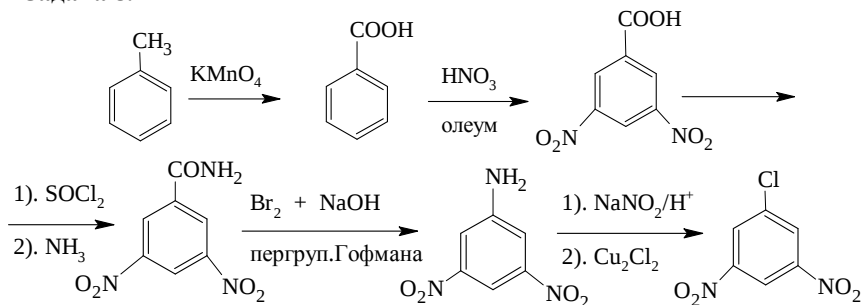
Задача 7.

1 способ:



2 способ:



Задача 8.

Задача 9. Бензол алкилируют этиленом (в присутствии H_3PO_4) или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (в присутствии AlCl_3), нитруют до 4-этилнитробензола, который при бромировании в присутствии AlCl_3 образует 1-бromo-5-нитро-2-этилбензол.

Задача 10. Проводят бромирование по Гелю-Фольгарду-Зелинскому, обработку KNO_2 , далее декарбоксилируют.

Задача 11. а) бензол нитруют, затем хлорируют (AlCl_3); б) в бензольное кольцо вводят по очереди 2 атома брома и нитруют; в) бензол нитруют, бромруют и вновь нитруют; г) конечный продукт получают сульфонированием нитробензола.

Задача 12. а) А – нитробензол, Б – анилин, В – ацетанилид, Г – 2,4-динитроацетанилид; б) А – фенилнитрометан, Б – 4-(нитрофенил)нитрометан; в) А – 3-нитроанилинсульфат, Б – 3-нитроанилин, В – 3-нитроацетанилид, Г – 3,5-динитроацетанилид.

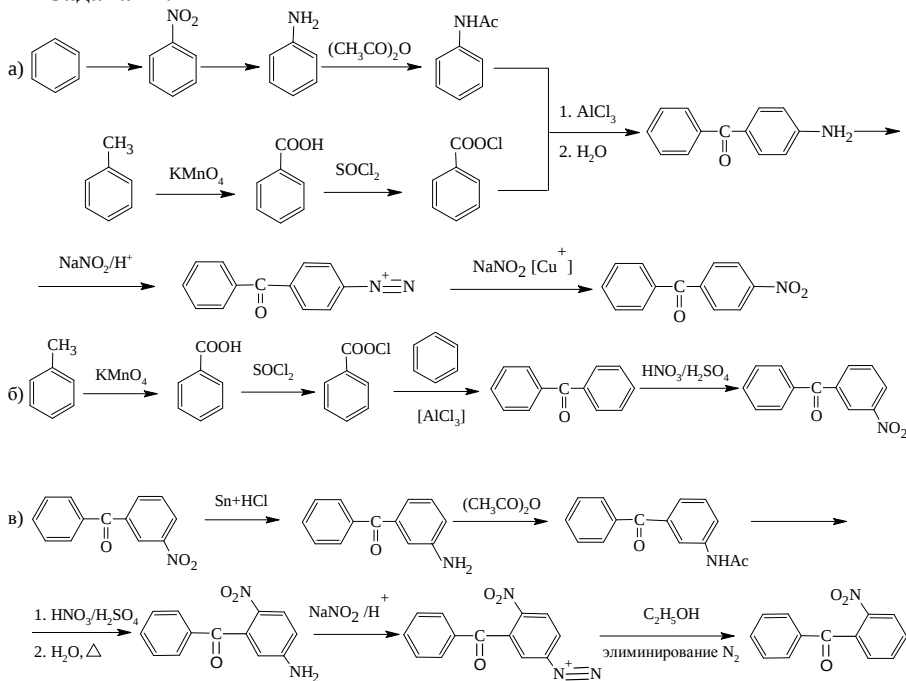
Задача 13. Нитрованием толуола получают 2,4,6-тринитротолуол, который окисляют до 2,4,6-тринитробензойной кислоты и декарбоксилируют.

Задача 14. 1 способ: фенол, полученный из бензола, нитруют; 2 способ: бензол хлорируют, нитруют до 2,4-динитрохлорбензола и последний гидролизуют.

Задача 15. Пропилен бромруют по аллильному положению с помощью NBS. Бромистый аллил взаимодействием с NaNO_2 превращают в 3-нитропропен-1.

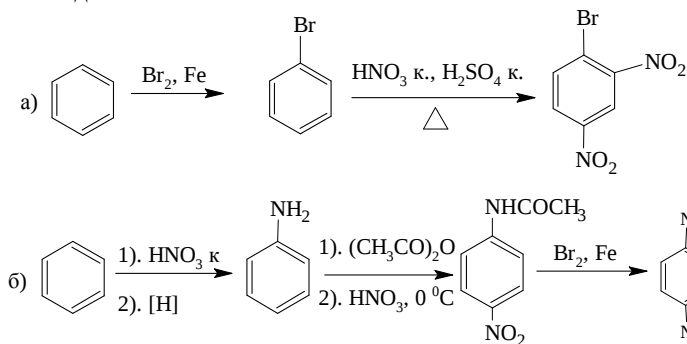
Задача 16. а) толуол нитруют до 4-нитротолуола, затем CH_3 превращают в COOH окислением KMnO_4 ; б) толуол бромруют (в присутствии AlCl_3), потом нитруют разбавленной азотной кислотой (реакция Коновалова); в) толуол окисляют до бензойной кислоты, затем нитруют и продукт реакции восстанавливают ($\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$); г) толуол сульфонируют, *n*-толуолсульфоновую кислоту нитруют (двухкратно), а затем проводят десульфонирование (H_2O , Δ).

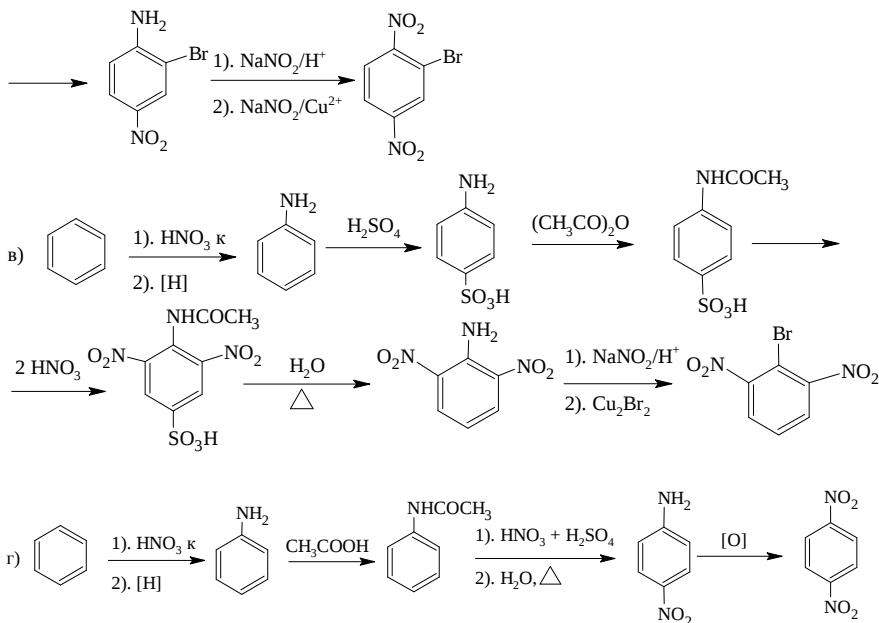
Задача 17.



Задача 18. Конденсацией 1-нитробутана и уксусного альдегида синтезируют 3-нитрогексанол-2, который дегидратируют (фталевый ангидрид, Δ).

Задача 19.

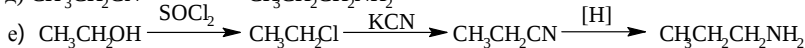
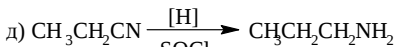
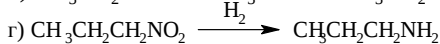
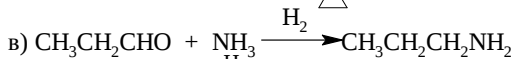
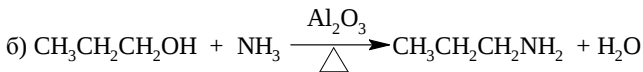
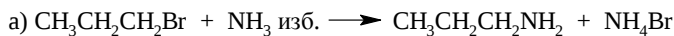


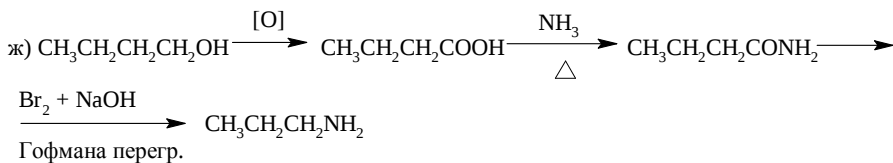


АМИНЫ

Задача 1. а) аллиламин; б) и е) этиламин; в) бутанамин-2; г) 2-фенилэтан-амин-1; д) пентанамин-1; ж) 4-метилбензенамин; з) 3-нитробензенамин.

Задача 2.

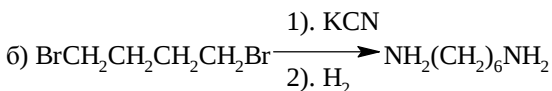
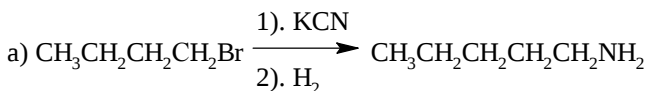


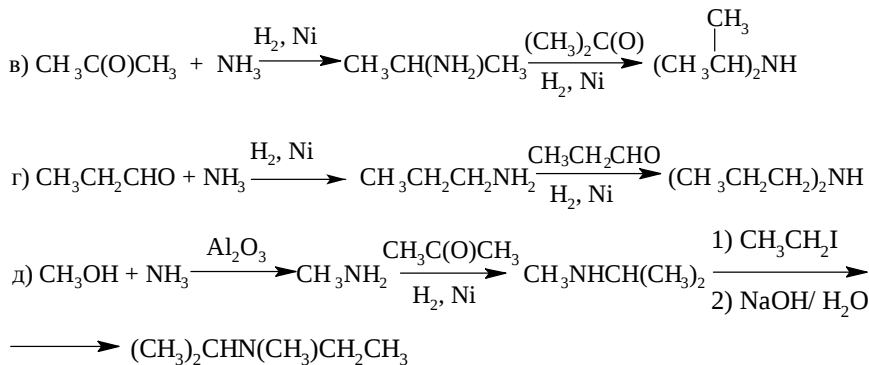


Задача 3. а) пропанол-2 окисляют до ацетона, который превращают в пропанамин-2 восстановительным аминированием; б) получают 1-бромобутан, обрабатывают KCN и полученный нитрил восстанавливают; в) толуол нитруют, затем восстанавливают по Зинину; г) из бензола получают анилин (нитрование, восстановление), далее нитруют в серной кислоте до гидросульфата *м*-нитроанилиния и обрабатывают раствором щелочи. *м*-Нитроанилин удобно также получать из нитробензола нитрованием с последующим восстановлением одной нитрогруппы; д) бензол алкилируют этанолом в этилбензол, который нитруют по Коновалову и восстанавливают; е) толуол хлорируют на свету, обрабатывают KCN и гидрируют; ж) бензол нитруют, затем бромруют и восстанавливают нитрогруппу; з) анилин, полученный из бензола, алкилируют этиловым спиртом (1:1, в присутствии Al_2O_3); и) бензол хлорируют (AlCl_3) и нитруют до 2,4-динитрохлоробензола, аминированием которого получают 2,4-динитроанилин; к) толуол нитруют, полученный 4-нитротолуол хлорируют (1:1, $h\nu$), а затем реакцией с аммиаком получают конечный продукт.

Задача 4. а) восстановление нитрила; б) восстановление амида; в) аминирование; г) восстановительное аминирование; д) восстановление нитросоединения; е) перегруппировка Гофмана.

Задача 5.





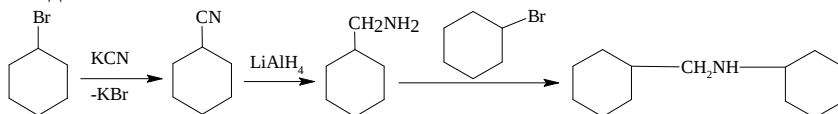
Задача 6. а) восстановительное аминирование; б) гидробромируют, обрабатывают KCN и полученный нитрил восстанавливают; в) пентановую кислоту превращают в амид и подвергают перегруппировке Гофмана; г) восстанавливают амид пентановой кислоты; д) пропанол-1 окисляют в пропионовую кислоту и далее (см. 6в); е) этилен бромируют, затем 1,2-дибромоэтан обрабатывают 2 KCN и гидролизуют; ж) проводят восстановительное аминирование.

Задача 7. а) путресцин – $\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_4\text{NH}_2$, б) кадаверин – $\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_5\text{NH}_2$.

Задача 8. а) толуол нитруют до 2,4-динитротолуола и восстанавливают; б) нитробензол нитруют, *m*-динитробензол восстанавливают до *m*-нитроанилина и через диазосоединение заменяют аминогруппу на OH, восстанавливают нитрогруппу; в) анилин, полученный восстановлением нитробензола, защищают по аминогруппе (ацилирование), проводят нитрование, затем защиту снимают гидролизом. *n*-Нитроанилин восстанавливают; г) нитруют толуол, затем *n*-нитротолуол окисляют в *n*-нитробензойную кислоту и восстанавливают ее по Зинину.

Задача 9. Бензол алкилируют в толуол, ацилируют ацетилхлоридом (в присутствии AlCl_3) и проводят восстановительное аминирование.

Задача 10.



Задача 11. 1) синтез по Гофману взаимодействием *трет.*бутилбромида с избытком аммиака; 2) синтез по Габриэлю алкилированием фталимида калия с последующим гидролизом; 3) расщепление по Гофману амида триметил-

уксусной кислоты; 4) восстановление 2-метил-2-нитропропана; 5) взаимодействием *трет.*бутилового спирта с NH_3 на Al_2O_3 .

Четвертый способ самый дешевый. Первый метод дает, как правило, смесь аминов, однако, в этом способе используются доступные и дешевые реагенты. Исходное вещество для третьего способа менее доступно, но зато получается продукт высокой чистоты. Во втором и пятом способах образуются побочные продукты.

Задача 12. а) гидратацией по Кучерову получают уксусный альдегид, из которого синтезируют оксим и последний восстанавливают; б) гидрохлорированием этилена (приготовленный из ацетилен) синтезируют хлористый этил, затем реакцией с аммиаком получают триэтиламин; в) из ацетилен получают уксусную кислоту (гидратация, окисление), превращают ее в амид и подвергают перегруппировке Гофмана; г) из ацетилен, амида натрия и CH_3I синтезируют бутин-2; его гидратация по Кучерову приводит к метилэтилкетону, из которого готовят оксим и последний восстанавливают; д) из хлористого этила (см. 12б) и KCN получают нитрил пропионовой кислоты и восстанавливают; е) из ацетилен, амида натрия и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ синтезируют гексин-3, его гидратация по Кучерову приводит к гексанону-3, из которого получают оксим и последний восстанавливают.

Задача 13. Из анилина готовят гидросульфат фениламмония и его хлорируют (2 моля) в присутствии AlCl_3 , потом обрабатывают раствором щелочи.

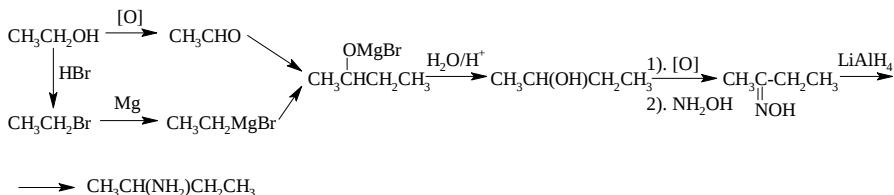
Задача 14. Оксим 3,3-диметилбутанона-2 подвергают перегруппировке Бекмана и полученный амид восстанавливают.

Задача 15. а) толуол хлорируют на свету до фенилхлорметана и далее аминируют; б) толуол нитруют и *n*-нитротолуол восстанавливают; в) толуол окисляют в бензойную кислоту, ее превращают в бензамид, который подвергают перегруппировке Гофмана; г) ацилированием толуола (в присутствии AlCl_3) синтезируют метил-*n*-толилкетон, который превращают в оксим и последний восстанавливают.

Задача 16. а) пиролизом кальциевой соли уксусной кислоты получают ацетон, обрабатывают его гидроксиламином, а образующийся оксим восстанавливают; б) аналогично 16а; в) анилин защищают по аминогруппе, проводят нитрование, затем защиту снимают гидролизом. *n*-Нитроанилин алкилируют двухкратным количеством $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и последующей обработкой щелочью получают *N,N*-диэтил-4-нитробензенамин и последний восстанавливают; г) продукт кротоновой конденсации пропаналя превращают в оксим и последний гидрируют; д) циклопентан бромруют (1:1, $h\nu$), обрабатывают KCN и нитрил гидрируют; е) *n*-нитротолуол окисляют в *n*-нитробензойную кислоту, готовят ее амид и обрабатывают NaOCl (перегруппировка Гофмана); *n*-нитроанилин восстанавливают; ж) последовательно осуществляют дегидра-

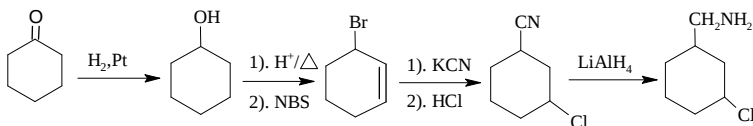
тацию, гидратацию, окисление. Полученный ацетон подвергают восстановительному аминированию.

Задача 17.



Задача 18. Толуол окисляют в бензойную кислоту, затем получают ее амид, который подвергают перегруппировке Гофмана.

Задача 19.

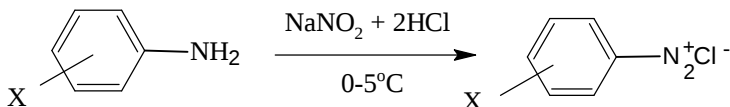


Задача 20.



ДИАЗО-И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

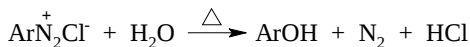
Задача 1. Реакция превращения первичных ароматических аминов в диазосоединения при действии нитрита натрия в кислой среде была открыта И.П. Гриссом в 1858г. и позднее получила название диазотирования.



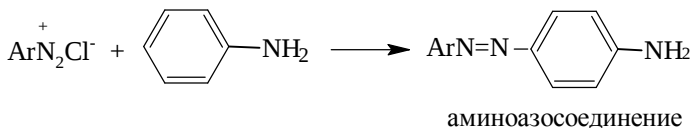
Соли арендиазония готовят при температуре 0-5°C. Повышение температуры способствует их распаду с выделением азота и сильно сказывается на чистоте и выходе продуктов дальнейших превращений.

Задача 2. При проведении реакции диазотирования соблюдают следующие условия:

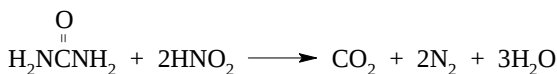
1) Реакцию проводят при охлаждении (0-5°C), поскольку при более высокой температуре происходит разложение азотистой кислоты и соли диазония:



2) Применяют избыток минеральной кислоты (~3 моль на 1 моль амина). Высокая кислотность среды необходима для того, чтобы подавить побочные реакции с участием катиона арендиазония и исходного ароматического амина.



Задача 3. Конец диазотирования устанавливают по посинению иодорахмальной бумаги. Азотистая кислота, оказавшись в избытке, окисляет I^- до свободного иода, появление которого и вызывает характерную окраску крахмала. Избыток азотистой кислоты при проведении реакции с солями диазония нежелателен, так как она может нитрозировать азосоставляющую и эта реакция будет конкурировать с азосочетанием. Избыток HNO_2 удаляют из реакционной массы после диазотирования добавлением сухой мочевины до прекращения выделения газов, образующихся в результате реакции:



Задача 4. Прямой метод diazotирования заключается в предварительном растворении diazотируемого амина в трехкратном избытке минеральной кислоты с последующим постепенным добавлением раствора эквивалентного количества нитрита натрия при охлаждении до 0°C. Обратный метод заключается в постепенном введении во взятый в избытке раствор минеральной кислоты смеси щелочного раствора diazотируемого амина и нитрита натрия и охлаждении до 0°C. Обратный метод применяется при diazотировании аминов с сильно пониженной основностью и плохо растворимых в водных растворах минеральных кислот.

Задача 5. а) 4-нитробензенамин; б) 4-бромобензенамин; в) 2,4-динитробензенамин; г) нафталинамин-2; д) 3-метилбензенамин.

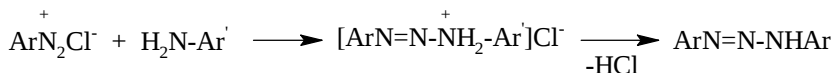
Задача 6. При недостатке минеральной кислоты увеличивается концентрация свободного амина, который вступает в реакцию азосочетания с образующей солью diaзония (см.2).

Задача 7. При нагревании водных растворов арилдiazониевых солей, даже до комнатной температуры, происходит выделение азота и образуются соответствующие фенолы. Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения S_N1 . Как во всех процессах S_N1 -типа, стадией, определяющей скорость реакции, является образование карбокатиона (в частности фенил-катиона). Чем выше стабильность карбокатиона, тем легче он образуется и тем ниже энергетический барьер реакции, приводящей к его образованию. Введение электроноакцепторных заместителей в бензольное кольцо дестабилизирует образующийся арил-катион.

Задача 8. Азосочетание относится к типичным реакциям электрофильного ароматического замещения. Как слабый электрофильный агент катион diaзония взаимодействует только с такими производными бензола и нафталина, которые содержат сильные электронодонорные заместители. Реакционная способность азосоставляющей уменьшается в ряду $X=O^- > NR_2 > NHR > NR_2 > OR \gg Alk$. Электроноакцепторные заместители увеличивают электрофильные свойства катиона diaзония. С хлоридом бензена diaзония к образованию азосоединений способны: а) о-крезол и г) N,N-диметиланилин.

Задача 9. То, что реакция азосочетания является реакцией электрофильного замещения, подтверждается тем, что наличие электроноакцепторных заместителей увеличивает, а электронодонорных групп снижает реакционную способность азосоставляющей. Электрофильный характер азосочетания подтверждается и тем, что с увеличением электронодонорности заместителей (а также их числа) в ароматическом ядре азосоединения скорость реакции возрастает. Ароматические соединения, не содержащие в ядре сильных электронодонорных заместителей, как правило, не могут быть азосоставляющими.

Задача 10. При азосочетании возможны побочные реакции: разложение диазосоединения с выделением азота (скорость процесса возрастает с повышением температуры и pH среды); переход диазосоединения в неактивный диазотат-анион $\text{Ar-N}=\text{N-O}^-$ (в сильнощелочной среде); образование диазоаминосоединения при использовании в качестве азосоставляющей амина. Последняя реакция может стать основной при диазотировании недостатком азотистой кислоты в нейтральной и щелочной средах.



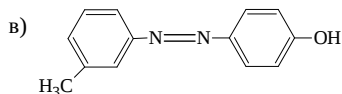
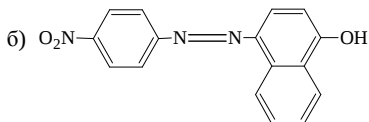
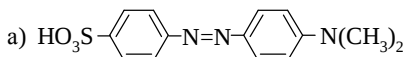
Задача 11. В сильнокислой среде ($\text{pH} < 5$) возможно протонирование аминогрупп ($-\text{NR}_2$) с образованием катиона: ArN^+HR_2 . В этом случае азокомпоненты утрачивают свою способность к азосочетанию. При $\text{pH} > 10$ из диазосоставляющей образуется диазотат-анион, полностью лишенный электрофильных свойств.

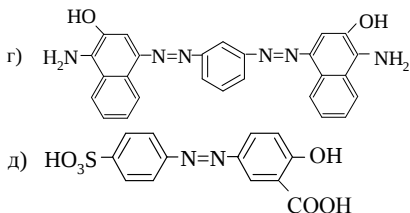
Задача 12. Азосочетание протекает по механизму S_E . Электрофильность арендиазоний-катиона сильно зависит от характера заместителя: возрастает под влиянием электроноакцепторных заместителей и уменьшается под влиянием электронодонорных.

Задача 13. Фенолы наиболее активны в роли азокомпоненты в реакциях азосочетания в форме фенолят-аниона, а амины – в непротонированной форме (см. также №11).

Задача 14. Азосочетание протекает по механизму S_E . 1-метилнафтол-2 в реакцию не вступает, так как OH -группа (заместитель 1 рода) ориентирует последующее замещение в реакциях S_E в положение -1, которое занято.

Задача 15.





Задача 16. Направленность азосочетания, протекающего по механизму S_E определяют, во-первых: заместитель в азосоставляющей, обладающий более сильными электронодонорными свойствами; во-вторых, электрофильность диазосоставляющей. Поэтому реакция *n*-аминофенола с хлоридом бенендиазония в кислой среде протекает по орто-положению по отношению к аминогруппе (продукт а), а в щелочной – по орто-положению к гидроксилу (продукт б), см. также 11 и 13.

Задача 17. а) из бензола синтезируют 4-нитробензенамин (см. 16в, амины), который диазотируют и сочетают с N,N-диметиланилином, полученным из бензола (последовательным нитрованием, восстановлением и алкилированием);

б) 4-нитробензенамин, полученный из бензола (см. 16в, амины), диазотируют и азосочетанием полученной соли с фенолом, синтезированным из бензола, получают конечный продукт;

в) вещество получают азосочетанием хлорида 4-нитробензендиазония (см. 17а) с анилином;

г) бензол превращают в нитробензол, восстановлением которого получают анилин, а из него синтезируют сульфаниловую кислоту. Последнюю диазотируют и сочетают с N,N-диметиланилином (см.17а);

д) бензол бромруют ($AlCl_3$), нитруют, восстанавливают по Зинину, диазотируют и сочетают с 4-бромфенолом, полученным из бензола;

е) бензол хлорируют (в присутствии $AlCl_3$), нитруют и восстанавливают до о-хлороанилина, который сульфонировуют, а сульфаниловую кислоту сплавляют с NaOH; в образовавшемся 3-хлоро-4-аминофеноле удаляют аминогруппу методом диазотирования. Полученный таким путем 3-хлорофенол вводят в реакцию азосочетания с хлоридом 2-хлоробензендиазония.

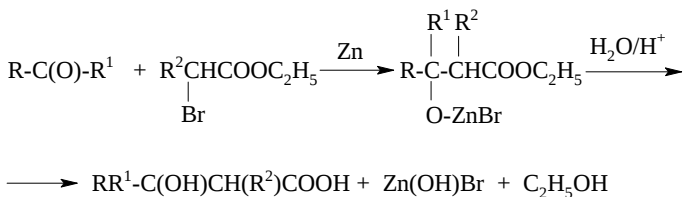
Задача 18. а) 3-нитробензенамин и 2-гидроксibenzenкарбоновая кислота; б) анилин и 4-гидроксibenzenсульфоновая кислота; в) бензендиамин-1,3 и бензендиамин-1,3; г) 4-(4-аминофенил)бензенамин (диазокомпонента), 4-амино-1-нафталинсульфоновая кислота и 2-гидроксibenzenкарбоновая кислота (азокомпоненты); д) 3-нитробензенамин и 2-гидроксibenzenкарбоновая кислота.

Задача 19. Н-кислоту сочетают с 4-нитробензеназодийхлоридом в кислой среде, а затем с бензеназодийхлоридом в слабощелочной среде.

ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

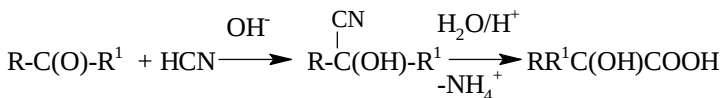
Задача 1. а) А – хлорэтановая кислота, Б – гидроксиэтановая кислота; б) 3-гидроксипропановая кислота; в) А – $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OMgBr})\text{COOC}_2\text{H}_5$, (Б – 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота; г) 2-гидроксипропановая кислота; д) 3-гидроксипропановая кислота; е) А – 2-гидрокси-2-метилпропаннитрил, Б – 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота; ж) А – $\text{ClZnCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, Б – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OZnCl})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, В – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Задача 2. Взаимодействие карбонильных соединений с цинковой пылью и эфирами α -галогенозамещенных карбоновых кислот (реакция Реформатского) – один из наиболее удобных методов синтеза β -гидроксикислот:



Исходные реагенты: а) этил-2-бромэтанат и пропанон; б) этил-2-бромэтанат и бутанон-2; в) бензальдегид и этил-2-бромпропанат; г) этаналь и этил-2-бromo-2-фенилэтанат; д) пропаналь и этил-2-бромэтанат.

Задача 3. Циангидринный способ:



Исходные реагенты: а) этаналь; б) бензальдегид; в) этандиаль; г) пропанон; д) ацетофенон; е) 2-фенилэтаналь; ж) пропаналь; з) циклопентанон.

Задача 4. а) ацетальдегид обрабатывают HCN и полученный α -гидроксинитрил (циангидрин) гидролизуют; б) пропановую кислоту хлорируют до 2-хлорпропановой кислоты и подвергают щелочному гидролизу; в) 2-аминопропановую кислоту диазотируют; г) восстанавливают 2-оксопропановую кислоту.

Задача 5. а) бензол ацилируют хлористым ацетилом, затем присоединяют HCN и гидролизуют; б) окислением бензола получают малеиновый ангидрид,

его переводят в малеиновую кислоту (гидролиз), гидробромруют и гидролизуют; в) синтезируют малеиновую кислоту (см. 4б) и окисляют по Вагнеру.

Задача 6. а) А – пропанол-2, Б – пропанон, В – 2-гидрокси-2-метилпропаннитрил, Г – 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота; б) А – бромэтан, Б – бромид этилмагния, В – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOMgBr}$, Г – пропановая кислота, Д – 2-хлоропропановая кислота, Е – 2-гидроксипропановая кислота;

в) А – 2-хлоропропановая кислота, Б – этил-2-хлоропропаноат, В – $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OZnCl})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, Г – этил-3-гидрокси-2,3-диметилбутаноат.

Задача 7. а) окисляют перманганатом калия; б) 2-гидроксibenзойную кислоту получают из фенола реакцией Кольбе-Шмидта; в) *n*-нитротолуол сульфонировать до 5-нитро-2-метилбензенсульфоновой кислоты, нитрогруппу восстанавливают по Зинину, диазотируют и элиминируют, образовавшуюся 2-метилбензенсульфоновую кислоту переводят в натриевую соль и сплавляют с NaOH, далее окисляют; г) *o*-толуидин диазотируют, гидролизуют при нагревании и окисляют KMnO_4 до 2-гидроксibenзойной кислоты; д) *o*-нитрофенол восстанавливают по Зинину до *o*-аминофенола, диазотируют, вводят в реакцию Зандмейера с $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ и гидролизуют.

Задача 8. а) пиролизом калиевой соли хлоруксусной кислоты получают 1,3-дихлоропропанон-2, затем последовательно обрабатывают 2KCN , HCN и большим избытком воды (в присутствии минеральной кислоты) гидролизуют; б) исходный спирт окисляют до 1,3-дихлоропропана, далее см. 8а; в) дегидратацией глицерина получают пропеналь, восстанавливают до аллилового спирта и превращают в хлористый аллил (SOCl_2), который гипохлорируют и окисляют до 1,3-дихлоропропана, далее см. 8а.

Задача 9. а) бромуют уксусную кислоту (в присутствии фосфора); б) гидролизуют бромуксусную кислоту (см. 9а); в) аминируют бромуксусную кислоту.

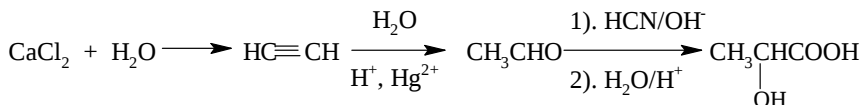
Задача 10. а) сложноэфирной конденсацией Кляйзена получают из этилацетата ацетоуксусный эфир и восстанавливают карбонильную группу, сохранив сложноэфирную; б) хлорированием уксусной кислоты синтезируют хлоруксусную кислоту и переводят ее в эфир, полученный этиловый эфир хлоруксусной кислоты и ацетальдегид используют в реакции Реформатского (см.2); в) продукт кротоновой конденсации ацетальдегида окисляют до кротоновой кислоты, затем гидратируют; г) масляную кислоту бромуют по Гелю – Фольгарду – Зелинскому до 2-бромобутановой кислоты, затем ее дегидробромуют до бутен-2-овой кислоты и гидратируют.

Задача 11. а) ацетилен гидратируют в условиях реакции Кучерова до ацетальдегида, присоединяют HCN и полученный гидроксинитрил гидролизуют; б) толуол окисляют до бензальдегида и его превращают в 2-гидрокси-2-фенилэтановую кислоту, используя схему гидроксинитрильного синтеза;

в) последовательно проводят дегидратацию, гидратацию, окисление и полученный пентанон обрабатывают HCN и гидролизуют.

Задача 12. Пиролизом кальциевой соли пропановой кислоты получают пентанон-3, его обрабатывают HCN и гидролизуют.

Задача 13. 2-гидроксипропановая кислота может быть получена по следующей схеме:



Эта кислота существует в виде двух оптических изомеров (содержит асимметрический атом углерода). Разделить ее на антиподы можно с помощью вспомогательного оптически активного природного вещества: (-)пентанола или азотсодержащего алкалоида – бруцина.

3-Гидроксипропановую кислоту получают по следующей схеме:

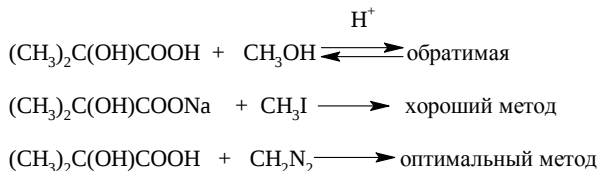


Задача 14. Пропионовую кислоту бромруют, полученную 2-бромпропановую кислоту дегидробромируют до пропеновой и окисляют по Вагнеру.

Задача 15. Пиролизом кальциевой соли уксусной кислоты получают ацетон; хлорированием уксусной кислоты синтезируют хлоруксусную кислоту и переводят ее в этиловый эфир (спирт готовят из уксусной кислоты); полученные реагенты используют в реакции Реформатского (см. 2).

Задача 16. Окислением этанола получают уксусную кислоту, переводят ее в кальциевую соль и подвергают пиролизу; ацетон превращают в гидроксинитрил реакцией с HCN и гидролизуют.

Методы синтеза ее метилового эфира:



Задача 17. Уксусную кислоту, используемую в синтезах, получают окислением этанола. 1 способ: ацетон подвергают альдольной конденсации и полученный 4-гидрокси-4-метилбутанон-2 вводят в галоформную реакцию. 2 спо-

соб: бромированием уксусной кислоты (в присутствии красного фосфора) синтезируют бромоуксусную кислоту и переводят ее в этиловый эфир; полученный сложный эфир и ацетон используют в реакции Реформатского.

Задача 18. Озонолизом циклогексадиена-1,4 получают пропандиаль, последний обрабатывают HCN и гидролизуют.

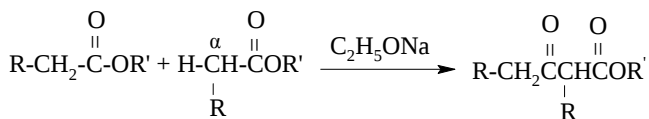
Задача 19. Перекрестной кротоновой конденсацией бензальдегида и ацетона с последующим гидрированием получают 4-фенилбутанон-2. Окислением ацетальдегида готовят уксусную кислоту, а его восстановлением – этанол. Уксусную кислоту бромируют и этерифицируют этанолом. Полученные этил-2-бромозаноат и 4-фенилбутанон-2 используют в реакции Реформатского.

ОКСОКИСЛОТЫ

Задача 1. а) оксоэтановая кислота; б) 2-оксопропановая кислота; в) А – нитрил 2-оксопропановой кислоты, Б – 2-оксопропановая кислота; г) А – этил-3-оксобутаноат, Б – 3-оксобутановая кислота; д) А – 2-бромпропановая кислота, Б – 2-гидроксипропановая кислота; В – 2-оксопропановая кислота; е) А – пропаноилхлорид, Б – 2-оксобутаннитрил, В – 2-оксобутановая кислота.

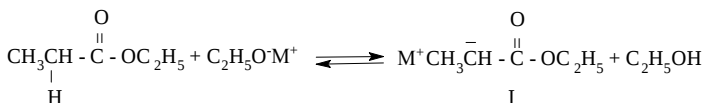
Задача 2. а) взаимодействием с KCN получают 2-оксопентаннитрил и гидролизуют; б) CCl₃-группу гидролизуют до COOH; в) гидратацией синтезируют 2-гидроксипропановую кислоту и окисляют спиртовую OH-группу до кетонной; г) бромируют по Гелю-Фольгарду-Зелинскому, дегидробромируют, гидратируют и полученную 3-гидрокси-2-метилпропановую кислоту окисляют до 2-метил-3-оксопропановой кислоты.

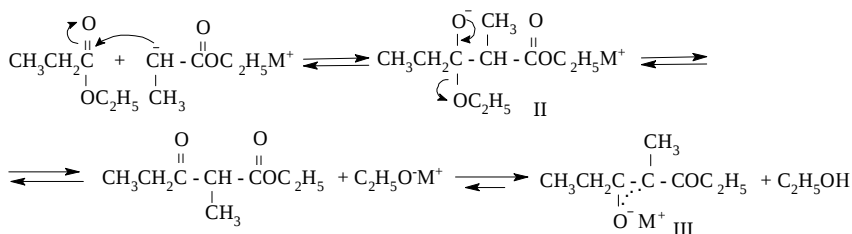
Задача 3. Сложноэфирная конденсация по Кляйзену протекает по схеме:



а) этил-3-оксобутаноат; б) 2-этил-3-оксогексаноат; в) этил-3-оксо-2,4-дифенилбутаноат; г) этил-2-метил-3-оксопентаноат; д) этил-3-оксо-2,4-дифенилбутаноат; е) 2,4-диметил-2-этил-3-оксогексаноат.

Задачи 4-5. Механизм конденсации Кляйзена:



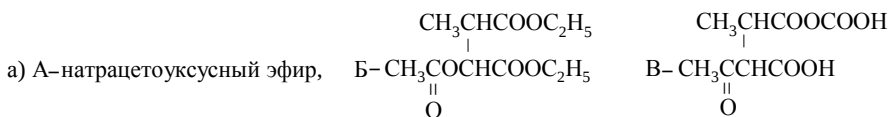


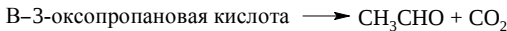
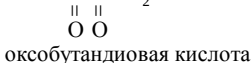
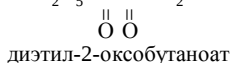
Все стадии сложноэфирной конденсации обратимы, причем равновесие первой стадии сильно смещено влево, так как спирт более сильная кислота, чем этилацетат. Смещение равновесия достигается использованием алкоголята, не содержащего спирта. Образование делокализованного аниона III является весьма существенной особенностью реакции, поскольку оно способствует смещению равновесия в сторону образования карбаниона I. Подтверждением этого положения является тот факт, что соединение $\text{R}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, которое содержит α -водородный атом и может образовать карбанион типа I, не вступает в конденсацию в присутствии этилата натрия, поскольку продукт реакции $\text{R}_2\text{CHC}(\text{O})\text{CR}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ не может перейти в анион типа III и сместить равновесие вправо. Однако такие эфиры можно заставить вступить в конденсацию с удовлетворительным выходом, если использовать очень сильные основания, такие как гидрид натрия, или $\text{Ph}_3\text{C}^-\text{Na}^+$.

Задача 6. Общая схема сложноэфирной конденсации Кляйзена (см.3). В качестве исходных соединений используют: а) этилпропаноат; б) этилфенилэтанат; в) этил-2-метилпропаноат; г) этилбутаноат; д) этил-3-метилбутаноат; е) этилфенилэтанат.

Задача 7. Гидратацией ацетилена получают ацетальдегид, затем его обрабатывают HCN и гидролизуют. Полученную 2-гидроксипропановую кислоту окисляют.

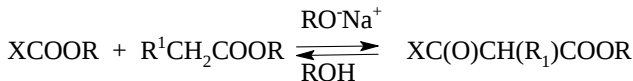
Задача 8.





кислота; Д – 4-оксопентановая кислота

RO).

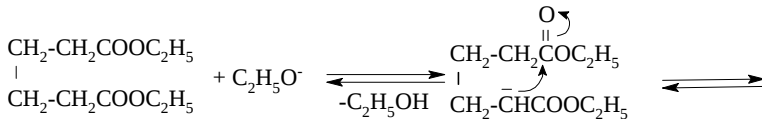


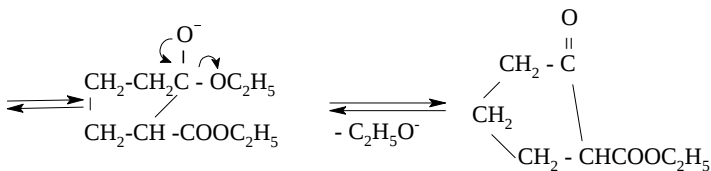
оксобутандиоат; г) диэтилфенилпропандиоат.

изомерных гидроксикислот $C_5H_{10}O_3$ можно получить 5 альдегидокислот и 5-кетоникислот.

уксусный эфир.

β -кетозэфиров называется реакцией Дикмана.



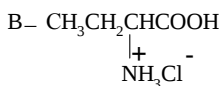
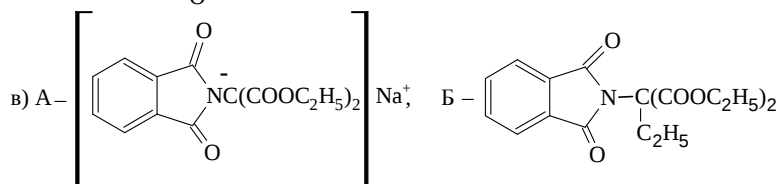
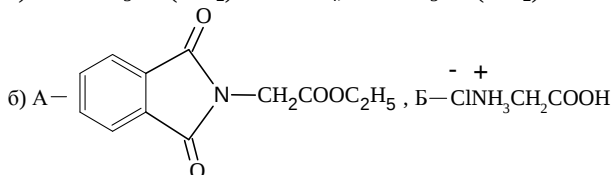


Задача 13. Из этановой кислоты и этанола синтезируют этилацетат и этиловый эфир бромоуксусной кислоты, затем из этилацетата сложноэфирной конденсацией получают ацетоуксусный эфир, который алкилируют этиловым эфиром бромоуксусной кислоты и полученное соединение подвергают кетонному расщеплению.

АМИНОКИСЛОТЫ

Задача 1.

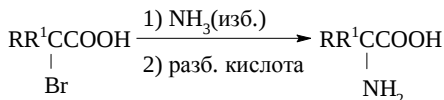
а) А – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COONH}_4$, Б – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$



г) А – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$, Б – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

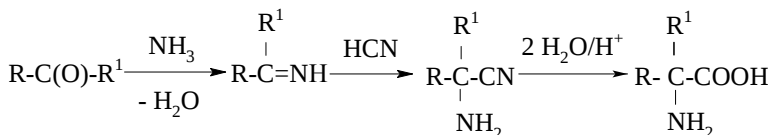
д) А – $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONH}_4$, Б – $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$

Задача 2. Один из наиболее распространенных методов синтеза α -аминокислот заключается в аммонлизе α -галогенозамещенных кислот:



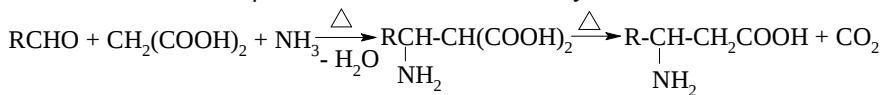
В качестве исходных реагентов используют следующие кислоты: а) 2-бромпропановую; б) 2-бromo-2-метилбутановую; в) 2-бromo-3-метилбутановую; г) 2-бromo-3-фенилбутановую; д) 2-бromo-4-метилпентановую.

Задача 3. Синтез α-аминокислот из карбонильных соединений по Штреккеру:



Исходными карбонильными соединениями являются: а) 2,2-диметилпропаналь; б) бутанон-2; в) 2-фенилэтаналь; г) 2-гидроксиэтаналь.

Задача 4. Синтез β-аминокислот по Родионову:



Исходными карбонильными соединениями будут: а) бутаналь; б) 2-метилпропаналь; в) 2-метилбутаналь; г) 2-фенилэтаналь; д) циклогексанкарбальдегид.

Задача 5. а) аминируют 2-бромпропановую кислоту аммиаком; б) см. 3; в) малоновый эфир нитрозируют (HNO_2) и восстанавливают в аминомалоновый эфир, который последовательно обрабатывают этилатом натрия, хлористым метилом, гидролизуют в кислой среде при нагревании и декарбоксилируют; г) проводят восстановительное аминирование; д) дегидратируют бутанол-2 в бутен-2, последний подвергают озонолузу и полученный продукт (ацетальдегид) используют в качестве исходного в синтезе Штреккера (см. 3).

Задача 6. а) толуол окисляют в бензальдегид, продукт кротоновой конденсации бензальдегида и ацетальдегида окисляют в 3-фенилпропеную (коричную) кислоту. Коричную кислоту восстанавливают по двойной связи, бромруют в присутствии красного фосфора и полученную 2-бromo-3-фенилпропановую кислоту аминируют; б) 2-бromo-3-фенилпропановую кислоту (см. 6а) этерифицируют этанолом, аминируют фталимидом калия и гидролизуют в кислой среде при нагревании; в) нитрозируют (HNO_2) малоновый эфир и продукт восстанавливают до аминомалонowego эфира, последний последовательно обрабатывают этилатом натрия, хлористым бензилом (полученным

Задача 7.

$$\text{B-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{NC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}, \quad \Gamma\text{-H}_2\text{N}-\begin{array}{c} \text{C}(\text{COOH})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$$

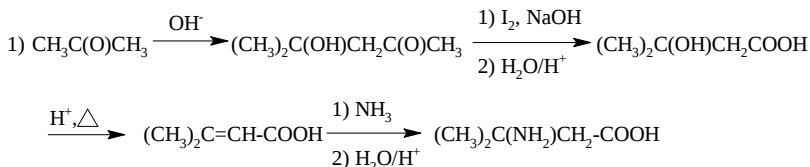
нитрование), защиту снимают гидролизом и полученный 4-нитроанилин превращают аналогично (см. 11а) в 4-аминобензойную кислоту.

2-Аминобензойная кислота: из бензола получают анилин (см. 11б), затем нитруют (HNO_3 в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, региоселективное *o*-нитрование), снимают защитную группу щелочным гидролизом и полученный 2-нитроанилин превращают в 2-аминобензойную кислоту (см. 11б).

Задача 12. Обработкой пропилен NBS получают бромистый аллил, превращают его в нитрил действием KCN. К последнему присоединяют HBr против правила Марковникова и полученное вещество вводят в синтез Габриэля.

Задача 13. Этанол окисляют в уксусную кислоту, переводят в Ca-соль, пиролизом из нее получают ацетон, который используют в качестве исходного в синтезе Штреккера (см. 3).

Задача 14.



2) из ацетилена (карбидный метод) синтезируют уксусную кислоту и этанол. Уксусную кислоту бромруют в присутствии красного фосфора, затем этерифицируют и полученный эфир бромуксусной кислоты и ацетон используют в реакции Реформатского.

Задача 15. Из толуола получают *n*-толуолсульфоновую кислоту, затем ее соль сплавляют с NaCN. Полученный 4-метилбензенкарбонитрил нитруют по Коновалову, CN-группу гидролизуют в COOH, а NO₂-группу восстанавливают в NH₂.

Задача 16. Существует пять структурных изомеров аминобутановых кислот: 2-аминобутановая, 3-аминобутановая, 4-аминобутановая, 2-амино-2-метилпропановая, 3-амино-2-метилпропановая.

2-Аминобутановая кислота: пропилен гидробромируют в присутствии пероксида, обрабатывают KCN и гидролизуют, затем бутановую кислоту бромруют по Гелю-Фольгарду-Зелинскому и аминируют.

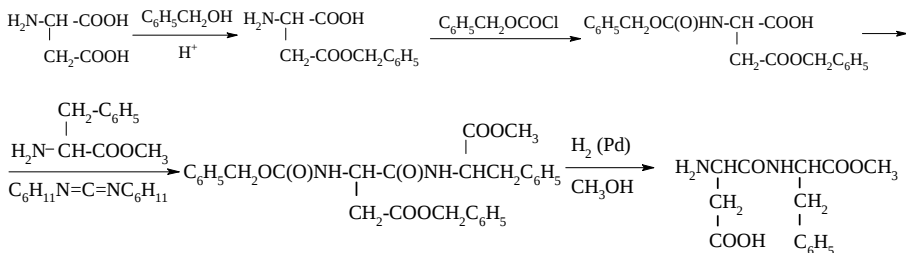
3-Аминобутановая кислота: пропилен подвергают озонолиту и полученный ацетальдегид используют в синтезе β-аминокислот по Родионову (см.4).

4-Аминобутановая кислота: см. 12.

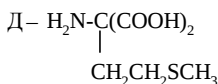
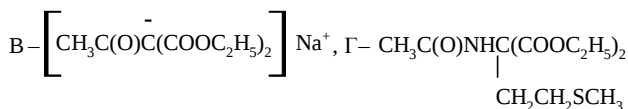
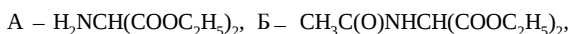
2-Амино-2-метилпропановая кислота: пропилен гидробромируют, гидролизуют и полученный спирт окисляют до ацетона, который используют в синтезе Штреккера (см. 3).

3-Амино-2-метилпропановая кислота: пропилен гидробромируют, обрабатывают KCN и гидролизуют. Полученную 2-метилпропановую кислоту бромруют в присутствии красного фосфора, затем дегидробромируют и присоединяют аммиак.

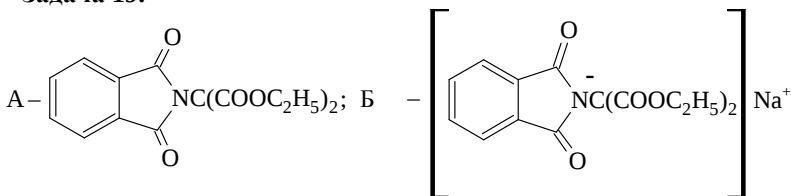
Задача 17.

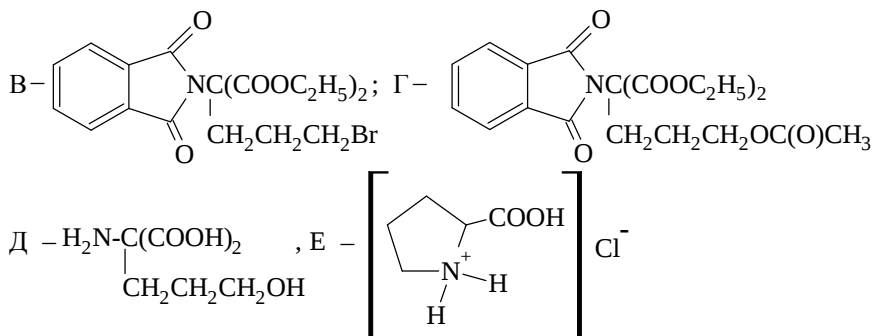


Задача 18.



Задача 19.





ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ГМФТА – гексаметилфосфортриамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ТГФ – тетрагидрофуран

Sia₂BH – дисиамилборан

виц – вицинальный

гем – геминальный

о – орто

м – мета

п – пара

Δ – нагревание (температура)

р – давление

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Травень В.Ф. Органическая химия. – М.: Академкнига, 2004. Т.1. 727 с., Т.2. 582 с.
2. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров. – 3-е изд. – М.: Химия, 2000. – 848 с.
3. Номенклатура химических соединений/ М.Б. Газизов [и др.].– М.: Альфа М, 2006. 352 с.
4. Березин, Б.Д., Курс современной органической химии / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М.: Высшая школа, 2001. – 768 с.
5. Общая органическая химия: В 12 т / под ред. Н.К. Кочеткова. – М.: Химия, 1981.
6. Нейланд, О.Я. Органическая химия. – М.: Высш. школа. 1990. – 751 с.
7. Ким, А.М. Органическая химия/ А.М. Ким.– 3-е изд, испр. и доп. – Новосибирск: Сиб.унив.изд-во, 2002, 971 с.
8. Реутов О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. В 4-х частях.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.
9. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия.-5-е изд., перераб.и доп. – Спб.: «Иван Федоров», 2002.–624 с.
10. Терний А. Современная органическая химия: В 2 т. – М.: Мир, 1980.
11. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974.–1134 с.
12. Сборник задач и упражнений по органической химии. Методические указания/ А.С. Ромахин [и др.]. – Казань: РИО КГТУ, 2002. – 100 с.
13. Органическая химия. Функциональные производные углеводов. Сборник задач и упражнений/ А.С. Ромахин [и др.]. – Казань: РИО КГТУ, 2003. – 212 с.
14. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: пер.с нем./под ред. Ю.Е. Алексеева. М.: Мир, 1999, 704 с.
15. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии: пер.с нем./ под ред. Н.Н. Суворова. М.: Химия, 1968, 944 с.
16. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы: пер. с англ./ под ред. В 2-х частях. М.: Мир, 1973.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. УГЛЕВОДОРОДЫ	4
1.1. АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	4
1.1.1 Алканы. (Насыщенные или предельные углеводороды или парафины)	4
1.1.2. Алкены	17
1.1.3 Алкины	29
1.1.4 Алкадиены	39
1.2 КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	48
1.2.1 Алициклические углеводороды	48
1.2.2 Ароматические углеводороды	61
2. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ ОДНОЙ ПРИРОДЫ. (ГОМОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ)	81
2.1. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	81
2.2. ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	95
2.2.1. Спирты	95
2.2.2 Фенолы	113
2.3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	124
2.4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	141
2.5. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	157
2.5.1. Ангидриды карбоновых кислот	158
2.5.2. Сложные эфиры	162
2.5.3. Галогеноангидриды карбоновых кислот (ацилгалогениды)	168
2.5.4. Амиды карбоновых кислот	171
2.5.5. Нитрилы	175
2.5.6. Соли карбоновых кислот	177
2.6. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	181
2.7. АМИНЫ	192
2.8. АЗОСОЕДИНЕНИЯ	208
2.10. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ	212
3. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕСКОЛЬКИМИ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	220
3.1. ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	220
3.2. ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКИСЛОТЫ)	228
3.3. АМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	235
ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ	248
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	306
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	307

*Хайруллин Рафаиль Асрафович
Газизов Мукайтис Бариевич
Алехина Анастасия Ивановна
Багаува Лилия Рашидовна*

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Печатается в авторской редакции

Ответственный за выпуск профессор кафедры органической химии КГТУ Е.А. Красильникова

Лицензия №

Подписано в печать

Бумага писчая.

Уч.-изд.л.

Печать RISO

Тираж экз.

Формат 60x84 1/16

усл.печ. л.

Заказ «С»

Издательство Казанского государственного технологического университета

Офсетная лаборатория Казанского государственного технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68